

**„Elektrochemische Prozesse
an Eisenoberflächen bei
extremen anodischen Stromdichten“**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Christian Rosenkranz

aus Düsseldorf

Düsseldorf 2005

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

1. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. M. M. Lohrengel

2. Berichterstatter: Prof. Dr. C. A. M. Seidel

Tag der mündlichen Prüfung: 28. April 2005

Für meine Familie

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie 2 der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Anleitung von Prof. Dr. J.W. Schultze und Priv.-Doz. Dr. M.M. Lohrengel. Für die finanzielle Unterstützung bedanke ich mich beim AGEF e.V. – Institut an der Heinrich-Heine-Universität und der Europäischen Union, die Teile der Arbeit im Rahmen des GROWTH Project SPECTRUM G1RD-CT2000-00421 gefördert hat. Nicht zuletzt beim Kuratorium der Klaus-Günther-Jung-Stiftung für die großzügige Vergabe von Reisestipendien zu internationalen Tagungen. Des Weiteren danke ich:

Priv.-Doz. M.M. Lohrengel für seine wissenschaftliche Unterstützung und sein Interesse am Fortgang der Arbeit, die zahlreichen fachlichen und nicht-fachlichen Diskussionen, als auch für die Möglichkeit an zahlreichen Projekttreffen im Rahmen des SPECTRUM-Projekts teilnehmen zu können.

Prof. Dr. J.W. Schultze für das Begleiten dieser Arbeit mit vielen Anregungen sowie für die Möglichkeit, Ergebnisse auf mehreren internationalen Tagungen in Form von Vorträgen und Postern vorstellen zu können.

Prof. C.A.M. Seidel für die freundliche Übernahme des Koreferates und Prof. Dr. H. Bettermann für die Bereitstellung des UV/VIS-Spektrometers sowie die vielseitige Unterstützung in spektroskopischen Fragen.

Herrn Dipl.-Ing. M. Schramm für seine Hilfestellungen im Bereich der Messtechnik, Frau B. Hofmann, Frau V. Mendorf und Herrn M. Merkwitz für die Unterstützung hinter den Kulissen.

Allen Kolleginnen und Kollegen für die gute Zusammenarbeit während meiner Zeit am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie und am AGEF e.V. - Institut.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Frau Simone für ihre große Unterstützung und Ermutigung während meines Studiums.

Teile dieser Arbeit wurden bereits folgendermaßen präsentiert:

Veröffentlichungen

*Electrochemical Machining in NaNO₃ –
Anodische Auflösung bei extrem hohen Stromdichten*
M. M. Lohrengel, C. Rosenkranz
GDCh-Monographie, eingereicht

The Surface Structure during Pulsed ECM of Iron in NaNO₃
C. Rosenkranz, M. M. Lohrengel, J. W. Schultze
Electrochimica Acta 50, 2009-2016, 2005

*Microelectrochemical Surface and Product Investigations during
Electrochemical Machining (ECM) in NaNO₃*
M. M. Lohrengel, C. Rosenkranz
Corrosion Science 47, 785-794, 2005

*A New Microcell or Microreactor for Material Surface Investigations
at Large Current Densities*
M. M. Lohrengel, C. Rosenkranz, I. Klüppel, A. Moehring, H. Bettermann,
J. Deconinck, B. v. d. Bossche
Electrochimica Acta 49 (17-18), 2863-2870, 2004

Microscopic Investigations of Electrochemical Machining of Fe in NaNO₃
M.M. Lohrengel, I. Klüppel, C. Rosenkranz, H. Bettermann, J. W. Schultze
Electrochimica Acta 48 (20-22), 3203-3211, 2004

*Corrosion and Passivation in Nanoscopic and Microscopic Dimensions:
The Influence of Grains and Grain Boundaries*
J. W. Schultze, B. Davepon, F. Karman, C. Rosenkranz, A. Schreiber,
O. Voigt
Corrosion Engineering, Science and Technology 39 (1), 45-52, 2004

Vorträge

Die Struktur der Oberfläche während PECM von Eisen in NaNO₃
Oberflächentage 2004, Dresden

Pulsed ECM of Iron in NaNO₃
55th Annual Meeting of the ISE; Thessaloniki/Griechenland; 2004

Products, Efficiency and Surface Quality during Pulsed ECM in NaNO₃
INSECT 2004, Düsseldorf

Struktur der Oberfläche und Produkte beim ECM von Fe in NaNO₃
7. Informationsforum ECM-Bearbeitung, Freiburg, 2004

Stromausbeuten und deren Steuerung beim Electrochemical Machining von Eisen in NaNO₃ mit Pulsverfahren
Dechema, Ausschuss Technische Prozesse, Frankfurt, 2004

Poster

In Situ Product Analysis during ECM of Fe in Aqueous Electrolytes

C. Rosenkranz, H. Bettermann, M. M. Lohrengel

83. International Bunsen Discussion Meeting, Dresden, 2004

Electrochemical Machining of Iron in NaNO₃ using Pulsed Currents

C. Rosenkranz, M. M. Lohrengel, J. W. Schultze

5. EMT, Tokyo, Japan

Pulsed Electrochemical Machining of Iron in NaNO₃

C. Rosenkranz, M. M. Lohrengel, J. W. Schultze

1st Euregio Workshop, Kerkrade, Niederlande, 2004

Produktanalyse beim ECM von Eisen in NaNO₃

C. Rosenkranz, H. Bettermann, M. M. Lohrengel, J. W. Schultze

76. AGEF-Seminar, Düsseldorf, 2003

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	9
1.1. Zielsetzung	12
2. Theoretische Grundlagen	13
2.1. Grundlagen des ECM	13
2.2. Modelle zum ECM	19
2.3. Technische Anwendungen des ECM-Verfahrens	22
2.4. UV/VIS-Analytik	26
2.5. Electron Back Scattering Diffraction (EBSD)	28
3. Experimentelles	30
3.1. Verwendete Elektrolyte	30
3.2. Chemikalien	31
3.3. Sonstige verwendete Geräte	32
3.4. Verwendete Eisenproben	33
3.5. Mikro-Durchflusszelle	34
4. Aufbau des neuen ECM-Messplatzes mit UV/VIS-Analyse	42
4.1. Elektrolytversorgung	43
4.2. Simulation des Geschwindigkeitsprofils	45
4.3. UV/VIS-Spektrometer	46
4.4. Spektroskopische Unterscheidung von Fe ²⁺ und Fe ³⁺	47
4.5. 1, 10-Phenanthrolin zur Unterscheidung von Fe ²⁺ und Fe ³⁺	49
4.6. Kalibration der UV/VIS-Analytik	52
4.7. Beispiel eines typischen Experiments	55
5. Ergebnisse und Diskussion	59
5.1. Grundlegendes Modell für Fe in NaNO ₃	59
5.2. ECM unter stationären DC-Bedingungen	66
5.3. ECM Einzelpulseexperimente	74
5.4. ECM-Pulsserien	87
5.5. Kornabhängigkeit des ECM-Abtrags	107
5.6. ECM von Nichteisenmetallen in NaNO ₃	116
6. Zusammenfassung	119
Verwendete Abkürzungen und Symbole	122
Literaturverzeichnis	124
Anhang I	125

1. Einleitung

Elektrochemische Prozesse zur Formung und Oberflächenstrukturierung von Metallen durch kontrollierte anodische Auflösung, wie z.B. das Electrochemical Machining (ECM), das Electrochemical Jet Machining, das Electrochemical Micro Machining (EMM), oder das Elektropolieren (EP), finden vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in der industriellen Produktion [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 15]. Die Metallauflösung geschieht beim ECM mit Hilfe extremer anodischer Stromdichten in neutralen Elektrolyten, wobei das Metall in Form seiner Ionen in Lösung geht. Aufgrund der verwendeten hohen Stromdichten von bis zu 100 A/cm^2 werden Elektrolytgeschwindigkeiten von mehreren Metern pro Sekunde zwischen den Elektroden benötigt, um die anfallenden Reaktionsprodukte und die Wärmeenergie abzutransportieren.

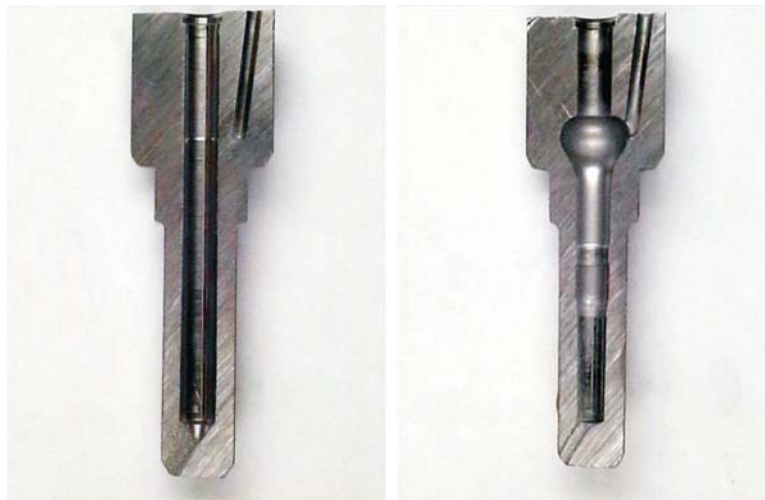


Abbildung 1: Querschnitt einer Hochdruck-Einspritzdüse für einen Dieselmotor (Fa. Bosch). Links, der Rohling vor der ECM-Bearbeitung. Rechts, nach dem Einbringen eines kugelförmigen Hohlraumes zur Verbindung der beiden Kanäle. Sämtliche geometrischen Details des Hohlraumes, wie Durchmesser, Krümmungsradien und Rauigkeiten der Oberflächen, sind festgelegt und müssen in der Massenproduktion exakt eingehalten werden. Eine solche Art der Bearbeitung mit starken Hinterschneidungen ist nur mit dem ECM-Verfahren möglich.

Diese Verfahren zur elektrochemischen Metallbearbeitung zählen, wie auch die Funkenerosion (Electrochemical Discharge Machining, EDM), zu den unkonventionellen Bearbeitungsmethoden [9, 15]. Der große Vorteil dieser Verfahren liegt darin, dass im Unterschied zu konventionellen Bearbeitungsmethoden, während der Bearbeitung

kein mechanischer Kontakt zwischen Werkzeug und Werkstück besteht. Die mechanischen Eigenschaften des Substrats, speziell die Härte, haben daher bei der Bearbeitung keinen Einfluss auf den Prozess und tritt kein Verschleiß an der verwendeten Werkzeugelektrode auf. Wichtig sind hingegen die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Substrates, wie z.B. Wärmeleitfähigkeit und elektrische Leitfähigkeit. So können mit dem ECM-Verfahren daher problemlos sehr harte Materialien, wie Superalloys [10], Edelstähle [5, 11] oder auch Titan [12, 13] bearbeitet werden, aber auch die Herstellung sehr filigraner, zerbrechlicher Produkte ist möglich.

ECM wird unter anderem für die Herstellung von Turbinenblättern, Einspritzdüsen oder auch Scherfolien von elektrischen Rasierern verwendet. Abbildung 1 zeigt den Querschnitt einer Hochdruck-Einspritzdüse für Dieselmotoren von der Robert Bosch GmbH vor (links) und nach der ECM-Bearbeitung (rechts). Für die Bearbeitung wird eine speziell geformte Elektrode in die vorhandene Bohrung eingeführt und das Material um die Elektrodenspitze selektiv aufgelöst. Alle geometrischen Details einer solchen Bearbeitung, wie z.B. Durchmesser, Krümmungsradien und Oberflächenrauigkeiten, sind genau festgelegt und müssen auch in der Massenproduktion eingehalten werden. Solche komplexen Bearbeitungen an schwer zugänglichen Stellen innerhalb eines Werkstückes sind nur mit dem ECM-Verfahren möglich.

Unter den oben aufgeführten Bearbeitungsprozessen ist das Elektropolieren am längsten bekannt. Bereits 1930 patentierte Jacquet das Elektropolieren als industrielles Verfahren zur Oberflächenbehandlung [14]. Es wird zum Glätten und Polieren von unterschiedlichsten metallischen Produkten sowie zum Entgraten verwendet. Das Electrochemical Machining wurde seit den 50er Jahren, zeitgleich mit der Funkenerosion, für das Schneiden von schwierig zu bearbeitenden Metallen und Legierungen entwickelt [15, 16]. Ursprünglich für die Luftfahrtindustrie vorgesehen, fanden sich viele Anwendungen für das ECM auch in anderen Bereichen; besonders in der Automobilindustrie, die in den 60er und 70er Jahren die Entwicklung in diesem Feld vorantrieb [17, 18, 19, 20],

In der Praxis treten beim Gleichstrom-ECM oft Probleme auf, gleichzeitig eine hohe Oberflächenqualität und eine sehr hohe Präzision zu erreichen. Dies trifft besonders

bei der Bearbeitung sehr korrosionsstabiler Materialien (z.B. Superalloys) zu [21]. Durch den Einsatz des Pulsed ECM (PECM) können Oberflächenqualität und Präzision deutlich gesteigert werden [22, 23, 24, 25, 26, 27]. Während der Pulspausen wird der Elektrolyt zwischen den Elektroden ausgetauscht. Reaktionsprodukte, wie z.B. Gasblasen und Eisennitrate, werden weggespült und die anfallende Joulesche Wärme kann abtransportiert werden. Nachteilig wirkt sich im technischen Einsatz die längere Bearbeitungsdauer durch die zusätzlichen Pausen ohne Materialabtrag aus.

Eine Weiterentwicklung des PECM ist die Verwendung von zusätzlichen kathodischen Zwischenpulsen [21]. In der Praxis werden höhere Genauigkeiten bei der Bearbeitung erhalten, die genaue Wirkung der kathodischen Pulse war bisher jedoch nicht geklärt. Zhou und Taylor vermuten eine Reduktion der gebildeten Oxide auf der Anode [21]. Ein Nachteil der kathodischen Zwischenpulse ist der auftretende Verschleiß der Werkzeugelektrode, da diese während der kathodischen Pulse anodisiert und damit ebenfalls geringfügig abgetragen wird.

Diese Arbeit entstand im Rahmen des Projekts EU Growth G1RD-CT2000-00421 „SPECTRUM“ (**S**uper **P**recision **E**lectro-**C**hemical **M**achining **T**echnology Including **R**ecycling of **R**e**U**sable **M**aterials). Ein Teilziel des Projektes war es, eine gesicherte wissenschaftliche Basis für den elektrochemischen Metallabtrag in NaNO_3 zu erstellen, um den Prozess insgesamt besser verstehen und simulieren zu können. Aufgabe der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf als Projektpartner war es, die Grundlagenuntersuchungen zur anodischen Metallauflösung durchzuführen. Im Einzelnen sollten die Einflüsse unterschiedlicher Parameter, wie z.B. Erwärmung, Gasentwicklung, Passivierung und Depassivierung auf den ECM-Prozess untersucht werden. Außerdem sollte der Prozess während PECM mit und ohne kathodische Zwischenpulse untersucht werden. Neben Eisen sollten auch erste Experimente mit anderen Metallen, wie z.B. Cr, Ni oder Cu, durchgeführt werden. Ziel der Grundlagenuntersuchungen die Ermittlung von Daten für Expertensysteme und Computermodelle, die die Simulation des ECM-Prozesses unter unterschiedlichsten Bedingungen ermöglichen. Partner in diesem Teil des Projektes waren:

- Elsyca N.V., Zellik, Belgien
- Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf

- Institute of Metal Cutting (IOS), Krakow, Polen
- Philips DAP B.V., Drachten, Niederlande
- Robert Bosch GmbH, Schwieberdingen
- Vrije Universiteit Brussel, Brüssel, Belgien

1.1. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, die Grundlagen der anodischen Auflösung von Eisen in NaNO_3 -Elektrolyten unter ECM-Bedingungen zu untersuchen. Im Mittelpunkt steht dabei der Mechanismus der anodische Auflösung. Die Frage nach dem Mechanismus und der entstehenden Auflösungsprodukte wurde bislang in der Literatur kontrovers diskutiert [38, 45, 61], ist aber für ein vollständiges Verständnis der Vorgänge an der Anode entscheidend. Daher soll ein neuer Messaufbau entwickelt und zum Einsatz gebracht werden, mit dem eine kontinuierliche und quantitative Analyse der beim ECM von Eisen in NaNO_3 entstehenden Produkte bei den technisch verwendeten hohen Stromdichten von bis zu 100 A/cm^2 möglich ist.

Es soll die Veränderung der Produktzusammensetzung und der Stromausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte untersucht werden, um ein Modell für die Oberflächenstruktur während des ECM entwickeln zu können. Durch sukzessive Verkürzung der verwendeten Pulsdauern bis in den ms-Bereich soll die Entwicklung der unterschiedlichen Prozesse zeitaufgelöst untersucht werden. Als Ergebnis soll ein neues zeitaufgelöstes Modell für die Entwicklung der Oberflächenstruktur entstehen, dass als Grundlage für die Erklärung von gepulstem ECM (PECM) dienen soll. Durch die Kombination unterschiedlicher Pulsroutinen (Pulsdauern, Pulspausen, Stromdichten) sollen die Oberflächenqualitäten und Produktzusammensetzungen beim PECM untersucht und ein entsprechendes erweitertes Modell entwickelt werden. Weiterhin sollen die Auswirkungen kathodischer Zwischenpulse beim PECM geklärt werden und die Abhängigkeit des Auflösungsprozesses von der kristallographischen Orientierung der einzelnen Körner mit Hilfe von EBSD-Messungen untersucht werden.

Durch die Untersuchung von Nichteisenmetallen, wie z.B. Chrom, Nickel oder Kupfer, sollen erste Voruntersuchungen zum ECM von Stählen durchgeführt werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Grundlagen des ECM



Abbildung 2: Mittels ECM hergestellte Produkte (© AEG-Eloterm)

Laut DIN 8590 ist Abtragen das Fertigen durch Abtrennen von Stoffteilchen eines festen Körpers auf nichtmechanischem Wege und wird nach dem jeweiligen Abtragsprinzip in thermisches, chemisches und elektrochemisches Abtragen unterteilt. Beim ECM-Verfahren werden Metalle bei sehr hohen Stromdichten, die im Bereich von $10 - 200 \text{ A/cm}^2$ liegen, anodisch aufgelöst [15, 28]. Ein Werkstück (Arbeitselektrode) wird dabei in Bezug auf eine Werkzeugelektrode (Gegenelektrode) anodisch polarisiert. Zwischen Anode und Kathode befindet sich ein schmaler Spalt von $10 - 100 \mu\text{m}$ (sog. Arbeitsspalt), durch den ein Elektrolyt hoher Leitfähigkeit mit großer Geschwindigkeit (mehrere m/s) fließt. In Abhängigkeit vom verwendeten Substrat, werden unterschiedliche Elektrolyte verwendet, z.B. konzentrierte Salzlösungen [15], Säuren [24, 29, 30] und Laugen [31, 32], teilweise auch mit organischen Komponenten [33, 34]. Die Elektrolytauswahl hat einen deutlichen Einfluss auf das Ergebnis des elektrochemischen Abtrags, sehr gute Ergebnisse werden dabei meistens mit konzentrierten Salzlösungen erzielt. Häufig verwendete Systeme sind wässrige Lösungen von Na_2SO_4 [35, 36, 37], NaCl [38, 39, 40, 41, 42], NaNO_3 [38, 42, 43, 44],

und NaClO_3 [41, 45, 46, 47]. Diese Systeme wurden in der Literatur ausführlich untersucht, insbesondere der Elektrolyteinfluss auf die anodische Polarisation, die entstehenden Deckschichten und die Geschwindigkeit beim anodischen Metallabtrag. Industriell relevant sind aus toxikologischen, umwelttechnischen und wirtschaftlichen Aspekten dabei hauptsächlich konzentrierte wässrige Lösungen von NaNO_3 und NaCl .

In der klassischen ECM-Literatur wird die Stromausbeute meistens über den Gewichtsverlust der Anode berechnet. Die theoretische Gewichtsabnahme des Werkstückes ΔW_{theo} ist über das Faraday'sche Gesetz definiert [38]:

$$\Delta W_{\text{theo}} = \frac{ItM}{nF} = \frac{QM}{nF} \quad \text{Gleichung (1)}$$

Die Stromausbeute η ist nach Gleichung (2) als Quotient aus experimentellem und theoretischem Massenverlust definiert. Der experimentelle Massenverlust ΔW_{exp} wird dabei durch Differenzwägung bestimmt [38]:

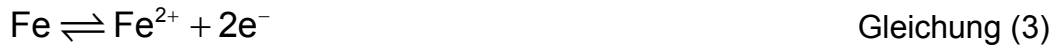
$$\eta = \frac{\Delta W_{\text{exp}}}{\Delta W_{\text{theo}}} \cdot 100 \quad \text{Gleichung (2)}$$

Die Stromausbeute gibt an, wie viel der geflossenen Ladung tatsächlich für die anodische Metallauflösung verbraucht wurde. Beträgt die Stromausbeute 100%, finden an der Anode keine weiteren Nebenreaktionen statt. Kohlenstoffhaltige Stähle zeigen hier eine Besonderheit: Teilweise werden Stromausbeuten $>100\%$ beobachtet, was an elektrochemisch inerten Partikeln, wie z.B. Metallcarbiden, liegt, die durch stromlose Erosion aus der Metallmatrix herausgelöst werden, jedoch zum gemessenen Massenverlust beitragen [38].

Um die Stromausbeute nach dem obigen Prinzip über das Faraday'sche Gesetz berechnen zu können, ist es wichtig, die korrekte Auflösungsvalenz n des Metalls zu kennen. Diese kann anhängig sein vom verwendeten Substrat, vom verwendeten

Elektrolyten sowie von der Stromdichte [48, 49, 50]. Einen Überblick über die Valenzen in unterschiedlichen Elektrolytsystemen findet sich in [51].

Für die anodische Auflösung des Eisens sind unterschiedliche Reaktionen möglich:



Die Reaktion erfolgt nach Gleichung (3), wenn ein aktiver oder eventuell transpassiver Auflösungsprozess vorliegt. Diese Gleichung wird in der Literatur üblicherweise für Stromausbeuteberechnungen herangezogen [38, 39, 45].

Die Metallauflösung nach Gleichung (4)



findet statt, wenn eine passive Auflösung vorliegt, d.h. die Eisenoberfläche von einer passiven Oxidschicht bedeckt ist. Auch eine Weiteroxidation der gebildeten Fe^{2+} -Ionen an der Grenzschicht nach Gleichung (5) ist denkbar.



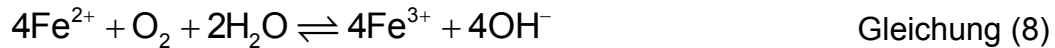
Durch Experimente an der rotierenden Zylinderelektrode ergeben sich im direktem Vergleich von NaCl- und NaNO_3 -Elektrolyten Hinweise, dass in NaCl eine aktive und in NaNO_3 wahrscheinlich eine passive Auflösung vorliegt [38]. Eine außenstromlose Oxidation von Fe^{2+} nach Gleichung (6) wird in der Literatur bei sehr großen Stromdichten diskutiert [39].



Neben der Eisenauflösung kommt es an der Anode zur Sauerstoffentwicklung nach Gleichung (7).



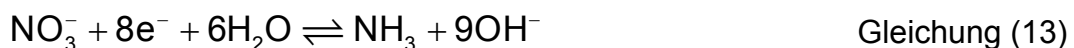
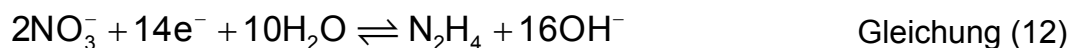
Der anodisch gebildete Sauerstoff kann ebenfalls eine Weiteroxidation der gebildeten Eisenionen nach Gleichung (8) bewirken.



An der Kathode können formal folgende Gegenreaktionen ablaufen:



Die tatsächlich ablaufenden Gegenreaktionen sind stark vom verwendeten Elektrolytssystem sowie dem Kathodenmaterial abhängig [42, 45, 52, 53]. Während in Chloridelektrolyten die Wasserstoffentwicklung nach Gleichung (9) beobachtet wird, findet man in Nitrat-Elektrolyten verschiedene Reduktionsprodukte des Nitrats, wie z.B. Nitrit (Gleichung (11)), Hydroxylamin (Gleichung (12)), bis hin zum Ammoniak (Gleichung (13)).



Die Reduktion von Fe^{3+} -Ionen an der Kathode nach Gleichung (10) ist sehr unwahrscheinlich, da sowohl Diffusion, als auch Migration der gelösten Eisenionen von der Anode zur Kathode sehr langsam im Vergleich zu der sehr hohen Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten sind. Das Eisenion kann die Kathode nie erreichen, es wird vorher aus dem Arbeitsspalt gespült.

Die sehr hohe Fließgeschwindigkeit des Elektrolyten verhindert beim ECM eine signifikante Beeinflussung der anodischen Reaktionen durch die kathodischen Reaktionsprodukte, daher werden im Folgenden nur noch die anodischen Reaktionen betrachtet.

Aus dem Pourbaix-Diagramm des Systems Eisen/Wasser in Abbildung 3 [54], wird deutlich, dass neben den solvatisierten Eisen-Ionen auch die entsprechenden Eisenoxide gebildet werden können.

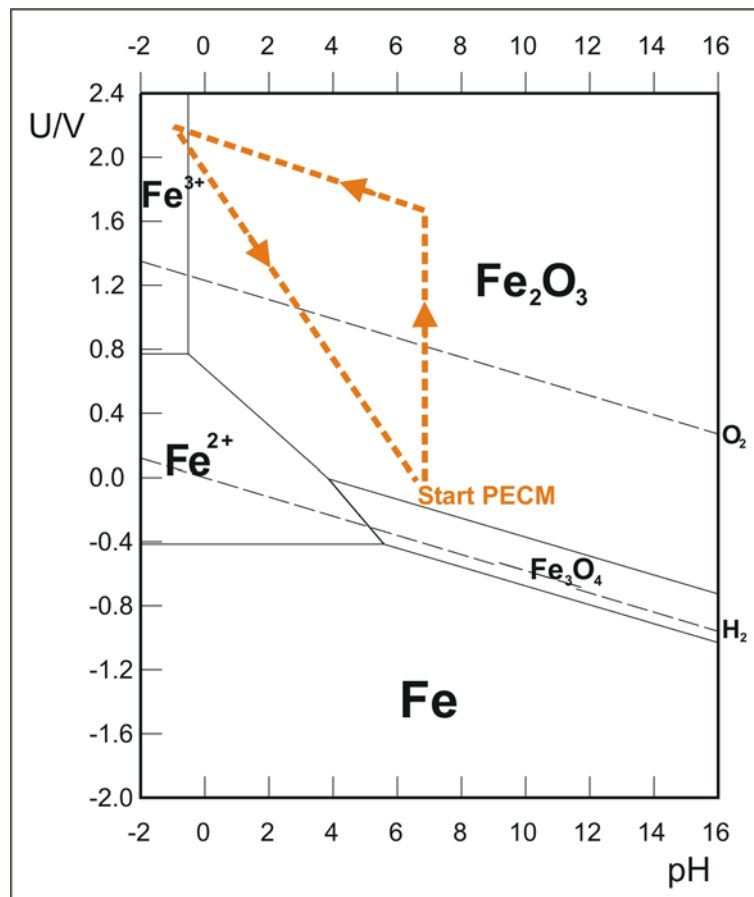
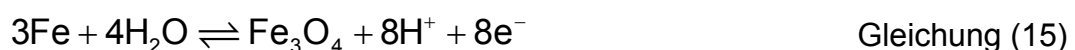
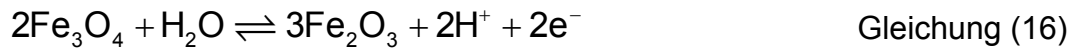


Abbildung 3: Potential-pH-Diagramm des Systems Fe/H₂O bei 25°C, mit H₂ und O₂-Entwicklung [54]. Die gestrichelte Linie beschreibt den Verlauf während eines ECM-Pulses: Zu Beginn des Pulses liegt der pH-Wert vor der Anode bei pH 7. Durch die Sauerstoffentwicklung nach Gleichung (7) verschiebt er sich während des Pulses in den stark sauren Bereich und kehrt durch den Elektrolyttausch in der Pulspause schließlich in den neutralen Bereich zurück.

Neben dem Eisen(III)oxid, Fe₂O₃ (Gleichung (14)), kann auch das Mischoxid aus Eisen(II) und Eisen(III), Fe₃O₄ (Gleichung (15)), gebildet werden. Weiterhin ist eine direkte Umwandlung von Fe₃O₄ in Fe₂O₃ nach Gleichung (16) möglich.





In Abbildung 3 ist der Verlauf von pH-Wert und Potential während des ECM-Prozesses eingezeichnet (dicke, gestrichelte Linie). Aufgrund der Sauerstoffentwicklung nach Gleichung (7), findet in wenigen ms eine Verschiebung des pH-Wertes vor der Anode vom neutralen, in den stark sauren Bereich statt. Unter diesen Bedingungen und bei großen Potentialen ($> +0,8 \text{ V}$) verläuft die anodische Auflösung des Eisens als Fe^{3+} . Beim ECM von Eisen in NaNO_3 ist somit nicht nur die Bildung von Fe^{2+} , sondern auch die Fe^{3+} -Auflösung von Bedeutung. In NaCl -Elektrolyten hingegen findet eine reine Fe^{2+} -Bildung im neutralen pH-Bereich statt, da hier keine Oxidschicht auf dem Eisen vorhanden ist und keine Sauerstoffentwicklung mit der daraus resultierenden pH-Verschiebung stattfindet.

Allerdings gehen die Berechnungen in Pourbaix-Diagrammen nur von Gleichgewichtsbedingungen aus und berücksichtigen keine kinetischen Einflüsse. Daher ist ihre Aussagekraft für reale Systeme begrenzt.

In Abbildung 4 sind typische ECM-relevante Prozesse in einer doppelt-logarithmischen Auftragung der Ladungsdichte q gegen die Zeit t für unterschiedliche Stromdichten dargestellt. Der hinterlegte Bereich stellt den Messbereich der in dieser Arbeit verwendeten Mikrozele dar.

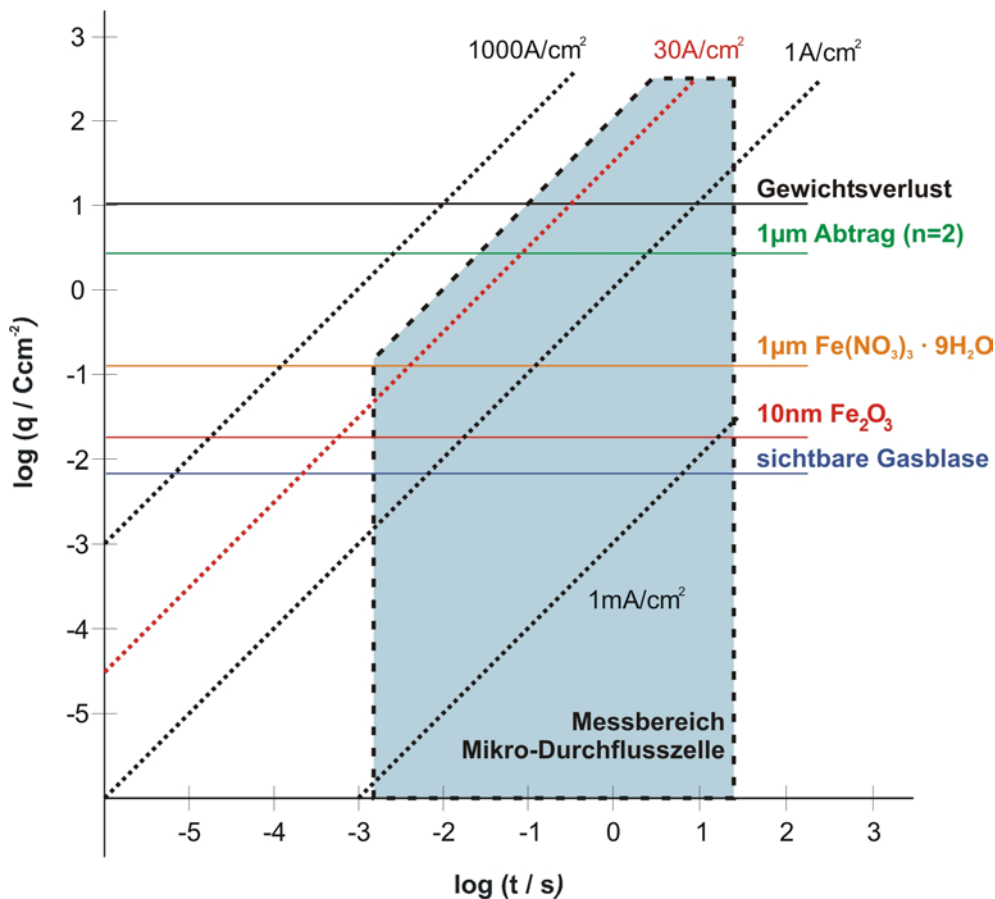


Abbildung 4: Doppelt-logarithmische Darstellung der Ladungsdichte q gegen die Zeit t . Die gestrichelten Linien beschreiben unterschiedliche Stromdichten, ECM-relevante Prozesse sind entsprechend ihrer Ladungsdichte eingezeichnet. Der hinterlegte Bereich stellt den Messbereich der verwendeten Mikro-Durchflusszelle dar.

2.2. Modelle zum ECM

Lässt sich für den aktiven Auflösungsmechanismus beim ECM von Metallen in NaCl noch leicht ein Modell finden, ist dies aufgrund der vielen, komplexen Reaktionen sowie der unterschiedlichen möglichen Oberflächenfilme in passivierenden Elektrolyten wie NaNO_3 beinahe unmöglich. Interessanterweise sind gerade die passivierenden Elektrolyte wie NaNO_3 - oder NaClO_3 -Lösungen für technische Anwendungen wichtig, da sie dem ECM-Prozess von Eisen und Nickel (und deren Legierungen) eine sehr hohe Abbildungsgenauigkeit und Oberflächenqualität verleihen [16,18]. In der Literatur existieren unterschiedliche Modelle zur Oberflächenstruktur der Anode während des ECM-Prozesses, die versuchen, die Polierwirkung sowie die Einebnung des Werkstückes zu beschreiben. Die wichtigsten

Modelle sind in Abbildung 5 zusammengefasst und sollen hier kurz vorgestellt werden.

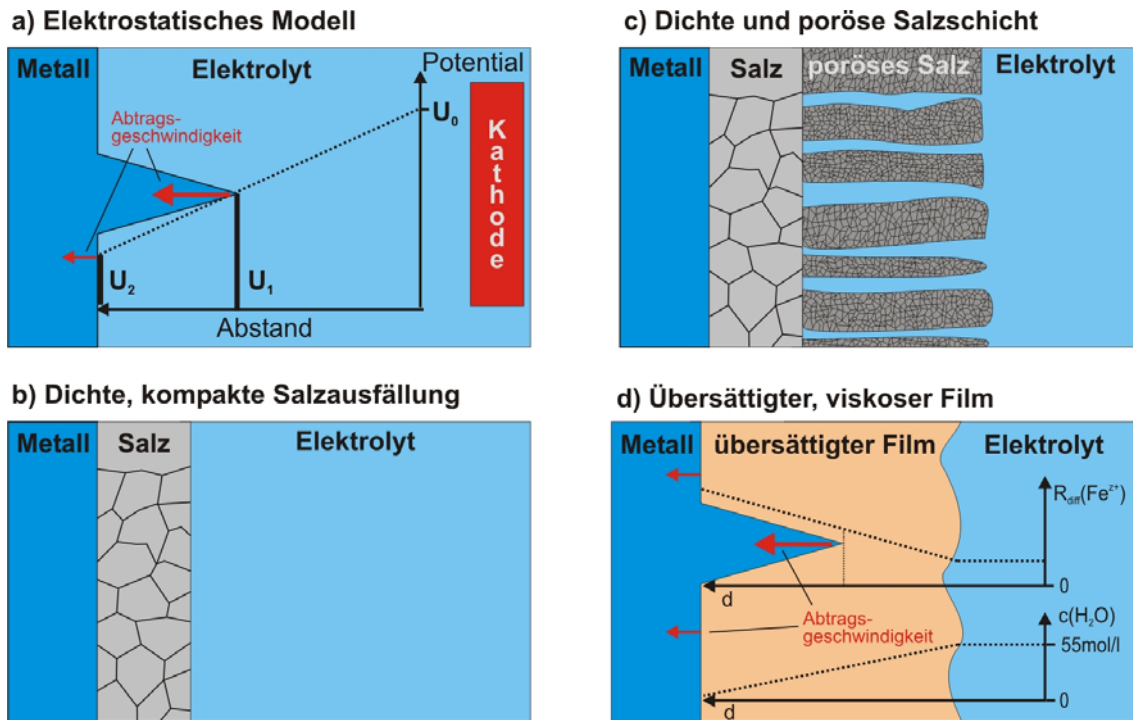


Abbildung 5: Wichtige Modelle zum ECM aus der Literatur

- a) Elektrostatisches Modell: Die Abtragsgeschwindigkeit ist allein von der Feldverteilung abhängig [55]. b) Eine dichte, kompakte Salzschrift bedeckt die Oberfläche und hat entscheidenden Einfluss auf den Poliervorgang durch die Unterdrückung der Sauerstoffentwicklung [39]. c) Eine Duplex-Salzschrift aus einer dichten und einer porösen Schicht bedecken die Oberfläche. Die poröse Schicht wird zur Erklärung von Impedanz-Spektren benötigt [56]. d) Ein übersättigter, viskoser Film aus Produkten bewirkt den Poliereffekt. Der Film unterdrückt die Sauerstoffentwicklung und die Dicke des Films bestimmt über den Filmwiderstand die Abtragsgeschwindigkeit [57].

2.2.1. Elektrostatisches Modell [55]

Beim ECM verbessert sich die Oberflächenqualität im Allgemeinen mit steigender Stromdichte. Das elektrostatische Modell erklärt dieses Verhalten über den Potentialgradienten im Elektrolyten, der einen bevorzugten Abtrag an hervorstehenden Spitzen hervorruft (Abbildung 5a). Es konnte aber anhand der anodischen Auflösung von Kupfer gezeigt werden, dass der Oberflächenglanz abhängig von Auflösungsmechanismus und Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten ist, was mit dem elektrostatischen Modell nicht zu erklären ist [58, 59].

2.2.2. Bildung einer kompakten Salzschrift [39, 43, 60, 61, 62, 63]

Dieses Modell geht von der Ausfällung einer kompakten Salzschrift auf der Anode aus, wenn die Stromdichte so groß wird, dass aufgrund des limitierten Stoffabtransports die Sättigungskonzentration vor der Oberfläche überschritten wird (Abbildung 5b). Diese Salzschrift ist für den Oberflächenglanz verantwortlich. Bei kleineren Stromdichten ist die Elektrode von einer Passivschicht bedeckt, die Metallauflösung wird durch diese unterdrückt, hauptsächlich wird Sauerstoff gebildet.

2.2.3. Bildung einer kompakten und einer porösen Salzschrift [56]

Das Modell einer Duplexschichtstruktur aus einer kompakten und einer darüber liegenden porösen Salzschrift (Abbildung 5c) wurde von Grimm und Landolt aus dem Modell einer kompakten Salzschrift entwickelt. Um die Ergebnisse von Impedanzmessungen erklären zu können, musste eine weitere poröse Salzschrift angenommen werden.

2.2.4. Viskoser, übersättigter Film mit limitierter Wasserdiffusion [57]

Aufgrund der hohen Konzentrationen der Produkte vor der Anode bildet sich eine viskose, übersättigte Lösung, in der ein starker Wassermangel aufgrund der limitierten Wasserdiffusion herrscht (Abbildung 5d). Der Transport der gebildeten Metallionen durch diese Schicht ist hier der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Der unterschiedlich schnelle Abtransport der Produkte bewirkt eine Einebnung der Oberfläche.

2.3. Technische Anwendungen des ECM-Verfahrens

Wie bereits erwähnt, ist das ECM-Verfahren eine wichtige industrielle Methode zur Präzisionsbearbeitung von Metallen. Die wichtigsten Varianten des Verfahrens werden im Folgenden kurz vorgestellt.

2.3.1. Elektrochemisches Senken

Beim elektrochemischen Senken wird eine speziell geformte Kathode dicht das Werkstück (Anode) herangebracht (Abbildung 6). Unter Anlegen eines hohen Potentials von mehreren 10V, bis hin zu 200V, wird das Werkstück direkt unter der Kathode anodisch aufgelöst. Dabei wird die Kathode entsprechend der Auflösungsgeschwindigkeit des Werkstückes nachgeführt, um einen kontinuierlichen Prozess zu erreichen. Der leitfähige Elektrolyt wird mit hohem Druck bzw. hoher Geschwindigkeit durch den engen Arbeitsspalt gepresst, um die entstehenden Reaktionsprodukte fortzuspülen.

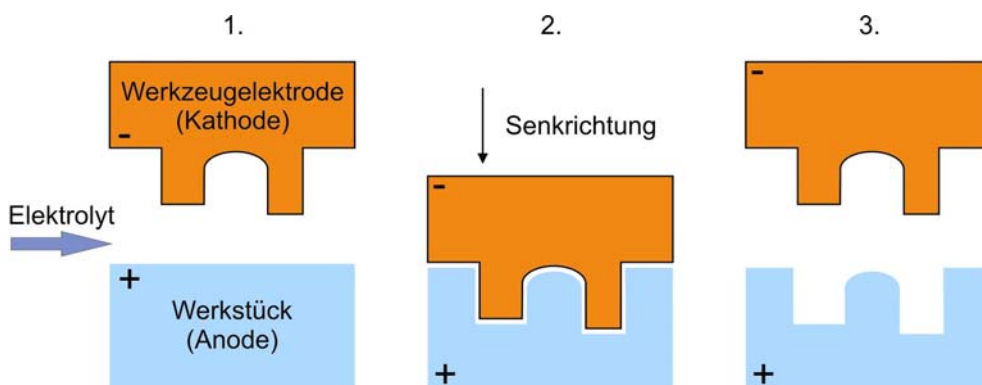


Abbildung 6: Prinzip des elektrochemischen Senkens

Eine speziell geformte Kathode wird unter starker Elektrolytspülung der Anode ange-
nähert, welche sich aufgrund der Feldverteilung direkt unterhalb der Kathode am
schnellsten auflöst.

(

2.3.2. Electrochemical Jet-Machining [64, 65]

Das Electrochemical Jet-Machining besitzt seine Stärke in der hohen Präzision der Bearbeitung. Das Verfahren ist in Abbildung 7 (links) dargestellt. Die Kathode besteht aus einer feinen Düse, aus der der Elektrolyt mit hoher Geschwindigkeit ausströmt. Die Metallauflösung findet dabei nur direkt unter der Düse statt, wo Anode und Ka-

thode über den Elektrolytstrahl im elektrischen Kontakt stehen. Das Verfahren wird oft angewandt um Löcher in Metallfolien zu bohren oder Mikronuten zu erstellen.

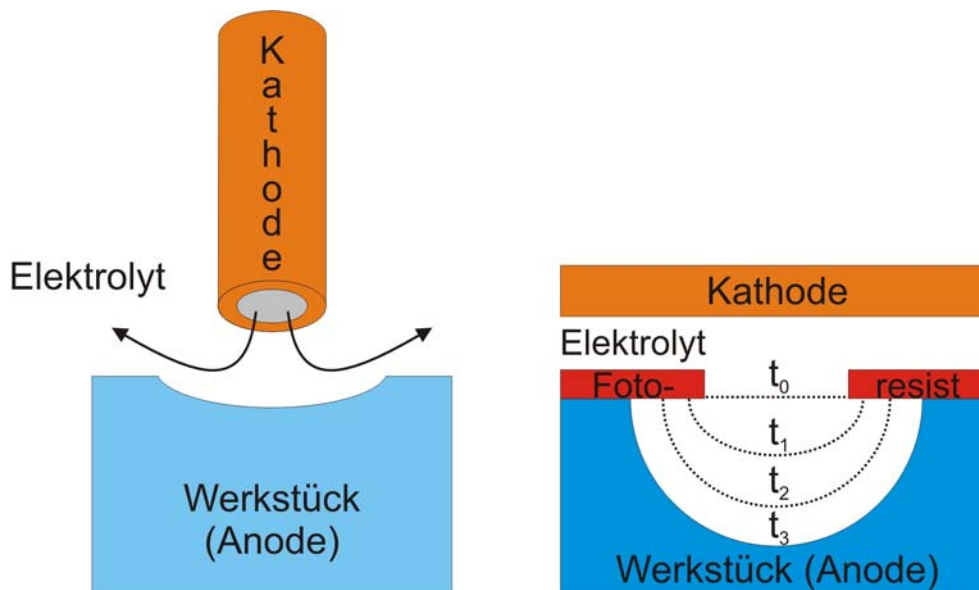


Abbildung 7: Prinzip des Electrochemical Jet-Machining (links) und des Electrochemical Micro-Machining mit Fotoresist (rechts), zu unterschiedlichen Zeiten t_x

Beim Jet Machining wird das Metall nur direkt unterhalb der Düse aufgelöst, wo die Anode über den Elektrolytstrahl im elektrischen Kontakt mit der Kathode (Düse) steht. Die Lokalisierung beim Micro Machining geschieht über eine mikrostrukturierte Maske z.B. aus Fotoresist. Nur die Bereiche, die mit dem Elektrolyt in Kontakt stehen, werden aufgelöst.

2.3.3. Electrochemical Micro-Machining (EMM) [34, 66, 67, 68, 69, 70]

Electrochemical Micro-Machining ist besonders für die Herstellung von Mikroelektronischen Bauteilen interessant. Es beruht auf der anodischen Auflösung von ungeschützten Bereichen eines mit der Photoresist-Technik strukturierten Werkstücks. Abbildung 7 (rechts) zeigt das Prinzip schematisch für unterschiedlich lange Bearbeitungszeiten t_x . Typisch für die Photoresist-Technik ist das laterale Unterwandern des Photoresists während der Auflösung. Durch eine geeignete Parameterwahl lässt sich dieser Effekt jedoch unterdrücken, so dass eine hohe Präzision erreicht wird.

2.3.4. SPECTRUM-Verfahren [71, 72, 73]

Wird beim das ECM nicht mit Gleichstrom, sondern mit gepulstem, niederfrequentem Gleichstrom (50-100 Hz) und einer oszillierenden Gegenelektrode gearbeitet, lässt sich die Präzision des Verfahrens deutlich erhöhen. Dieser Prozess, der hier als „SPECTRUM-Prozess“ bezeichnet ist, wird z.B. bei der Firma PHILIPS zur Fertigung der Scherfolien von Rasierapparaten verwendet und ist Grundlage des in der Einleitung beschriebenen EU-Projektes. Der Abstand der Elektroden wird durch die Oszillation der Kathode sehr klein gehalten (10-50 μm). Nur im Moment des geringsten Abstands von Arbeits- und Gegenelektrode wird ein Strompuls von kurzer Dauer eingeschaltet (Abbildung 8). Im Arbeitsspalt bewirkt die Vibration der Kathode einen schnellen Elektrolytaustausch. Durch die sehr günstige Feldverteilung während des Pulses wird so eine sehr hohe Präzision der Bearbeitung erreicht. Die Abtragsgeschwindigkeit liegt im Bereich mm/min.

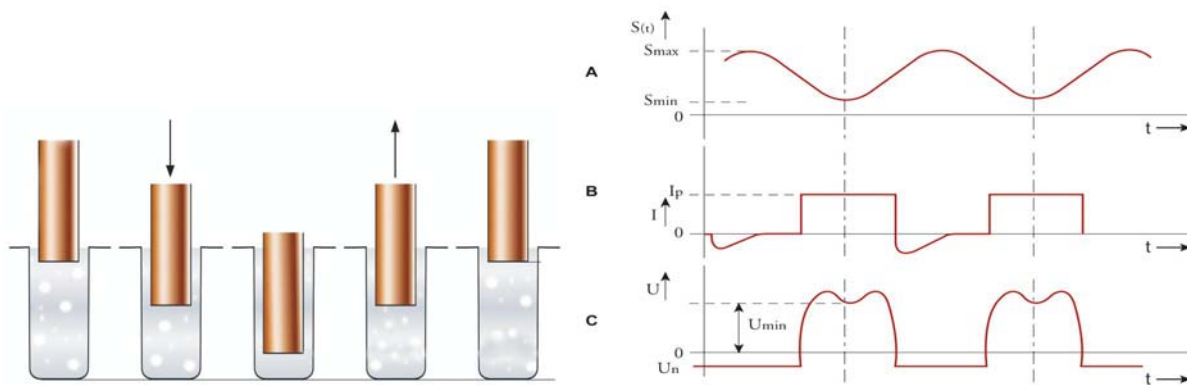


Abbildung 8: Prinzip des SPECTRUM-Verfahrens:

Links die Bewegung der Gegenelektrode. Rechts der sinusförmige Elektrodenhub (A), das Signal des gepulsten Stromes (B) und das entsprechende Spannungssignal (C). Der Strompuls wird im Bereich des geringsten Abstands zwischen Anode und Kathode „gefeuert“. Durch den hohen Elektrolytdruck im Spalt, wird die Gasentwicklung an den Elektroden zum Teil unterdrückt.

2.3.5. Electrochemical Machining mit ultrakurzen Spannungspulsen [74]

Durch die Verwendung von ultrakurzen anodischen Strompulsen im Bereich von Nanosekunden, lässt sich eine extreme hohe laterale Auflösung beim ECM erreichen (Abbildung 9). Der Abtrag kann hier bis in den sub- μm Bereich gesteigert werden. Bei diesem Verfahren wird ausgenutzt, dass die Doppelschichtkapazität der Elektrode mit dem Widerstand des Elektrolyten R_{Ω} eine Zeitkonstante nach Gleichung (17) bildet.

$$\tau = C_{DL} \cdot R_{\Omega}$$

Gleichung (17)

Diese Doppelschicht wird während der anodischen Auflösung umgeladen. Bei der Verwendung ultrakurzer Spannungspulse, werden aber nur die Bereiche der Anode direkt unter der Kathode umgeladen (Widerstand R_N in Abbildung 9), da die Zeitkonstanten der weiter entfernten Bereiche aufgrund des steigenden Elektrolytwiderstandes zu groß werden (Widerstand R_W in Abbildung 9). Bei den typischen Elektrolytleitfähigkeiten und Doppelschichtkapazitäten liegen die Zeitkonstanten im Bereich von max. 100 ns für eine Ortsauflösung von 1 μm . Die Abtragsgeschwindigkeit beträgt hier maximal 10 $\mu\text{m}/\text{min}$. Dieses Verfahren ist für den großtechnischen Einsatz nur bedingt geeignet, für die Herstellung von teuren Präzisionsteilen aus Metallen im μm -Maßstab ist es aber eine interessante Alternative zu den herkömmlichen Produktionsverfahren, wie z.B. dem LIGA-Verfahren.

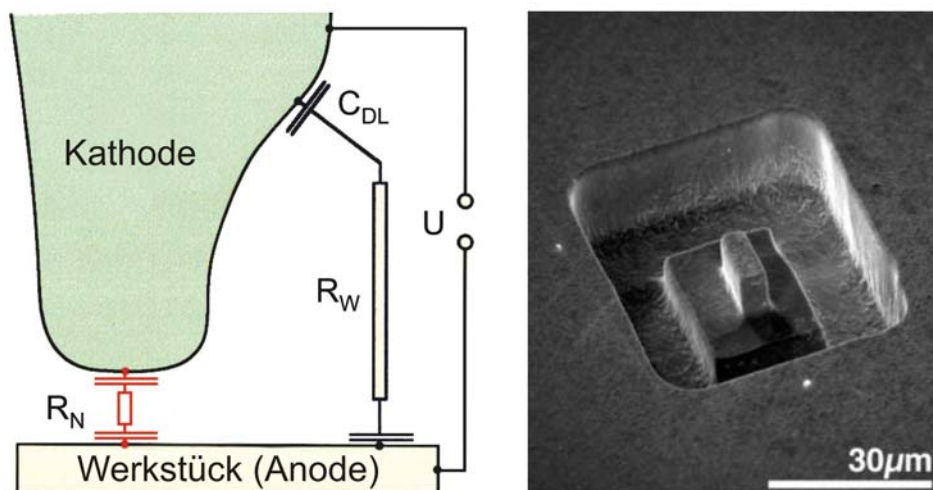


Abbildung 9: Prinzip des ECM mit ultrakurzen Spannungspulsen (links) und eine mit diesem Verfahren erzeugte Mikrostruktur (rechts) [74]. Durch die ultrakurzen Spannungspulse wird die Doppelschicht nur direkt unterhalb der Kathode umgeladen und das Metall lokal aufgelöst. Die weiter entfernten Bereiche bleiben unbeeinträchtigt, da sich die Doppelschicht dort, aufgrund der größeren Zeitkonstante, nicht so schnell umlädt.

2.4. UV/VIS-Analytik

Um die Zusammensetzung der beim ECM entstandenen Produkte im Elektrolyten zu untersuchen ist die UV/VIS-Absorptionsspektroskopie eine geeignete Methode. Für die Lichtabsorption im UV/VIS- und IR-Bereich gilt das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz [75, 76].

$$\lg\left(\frac{I_0}{I}\right)_\lambda = \lg\left(\frac{100}{T(\%)}\right)_\lambda = A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad \text{Gleichung (18)}$$

Es bedeuten hier

$$A_\lambda = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right)_\lambda \quad \text{Gleichung (19)}$$

die Extinktion, bzw. „Absorbance“

$$T_\lambda = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \text{ in \%} \quad \text{Gleichung (20)}$$

die Durchlässigkeit, bzw. „Transmittance“, und

ε_λ der molare dekadische Extinktionskoeffizient

I_0 ist die Intensität des in die Probe eintretenden, I die Intensität des aus der Probe austretenden monochromatischen Lichtes. c ist die Konzentration der absorbierenden Spezies und d die Schichtdicke der Probe (in cm). Aus Gleichung (18) ergibt sich

$$\varepsilon_\lambda = \frac{A_\lambda}{c \cdot d} \quad \text{Gleichung (21)}$$

mit einer Dimension für ε_λ : $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{l}^{-1}$ bei c in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Der molare Extinktionskoeffizient ist eine stoffspezifische Größe, welcher von der Wellenlänge λ (nm) abhängig ist. Das Absorptionsspektrum einer Substanz ist die Auftragung der Absorption über der Wellenlänge des verwendeten Lichts. Oft wird

aufgrund der hohen Größenunterschiede des Extinktionskoeffizienten mit der Wellenlänge auch der Logarithmus der Absorption über der Wellenlänge aufgetragen.

Das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz gilt nur für verdünnte Lösungen, mit einheitlicher Zusammensetzung und Konzentrationen bis zu $c = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Bei höherkonzentrierten Lösungen ist ε nicht mehr konstant, sondern ändert sich aufgrund der Abhängigkeit von $x \cdot n$ (x : Molenbruch, n : Brechungsindex). Werden die Konzentrationen und damit der Molenbruch hoch, macht sich der Brechungsindex stärker bemerkbar [75]. Bei Anwendung des Bouguer-Lambert-Beersche Gesetzes nach Gleichung (18) wird das Verhältnis der Lichtintensitäten von I und I_0 bestimmt. Um Messfehler durch Untergrundabsorptionen und die Abbildungsbedingungen zu vermeiden, wird zunächst eine Messung nur mit dem verwendeten Lösungsmittel durchgeführt, bei der I_0 bestimmt wird. Bei den nachfolgenden Messungen muss immer dieselbe Küvette verwendet werden, die immer genau gleich eingesetzt werden muss, so dass bei allen Messungen identische Bedingungen herrschen. Für die Messungen im UV/VIS-Bereich werden spezielle Küvetten aus Quarz-Glas verwendet, die in diesem Bereich, im Gegensatz zu normalen Glasküvetten, nicht absorbieren.

Die Energiezustände eines Moleküls lassen sich in einem Termschema zusammenfassen. Ein allgemeines Termschema der Elektronenzustände ist in Abbildung 10 dargestellt.

Die einzelnen Terme entsprechen dabei den unterschiedlichen Energiezuständen der Elektronen in den Singulett- (S) und Triplett-Zuständen (T). Zusätzlich zu den sind den Elektronenanregungen auch Schwingungs- und Rotationszustände überlagert. Da sich die Rotationszustände durch die Absorptionsspektroskopie nicht auflösen lassen, sind nur die Schwingungszustände ν_i von Bedeutung. In der Absorptionsspektroskopie werden nur die Übergänge vom schwingungslosen Zustand S_0 in unterschiedliche vibronische S_n -Zustände erfasst.

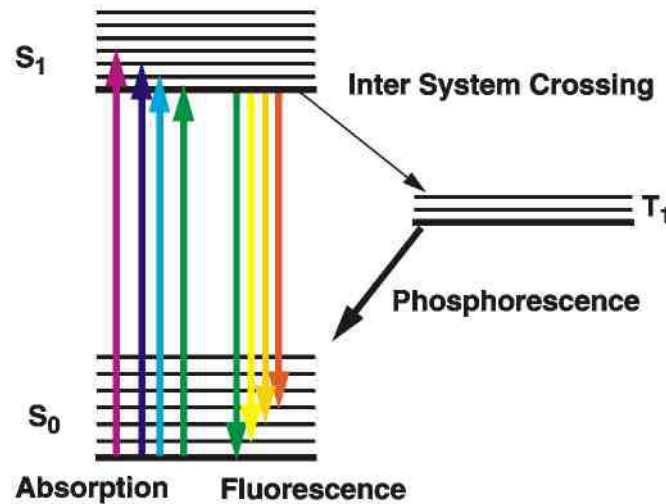


Abbildung 10: Jablonski-Termschema der Elektronenzustände mit Absorptions-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Übergängen. Bei der UV/VIS-Absorptionsspektroskopie werden die Moleküle aus dem Grundzustand S_0 in Vibrationszustände höherer angeregter Zustände S_1, S_2, S_3, \dots angehoben. Die höheren S_n - und T_n -Zustände wurden im Diagramm aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Von den angeregten Zuständen aus sind unterschiedliche Übergänge wie Fluoreszenz, internal conversion, inter system crossing sowie Phosphoreszenz möglich. Bei der Fluoreszenz handelt es sich um den Übergang vom Zustand S_1 in einen der Vibrationszustände des Grundzustands S_0 , bei dem Strahlung frei wird. Durch inter system crossing, kann das Molekül auch von einem angeregten Singulett-Zustand in einen Triplett-Zustand übergehen, und von dort aus, unter Abgabe von Phosphoreszenz-Strahlung, in den Grundzustand übergehen. Neben den Strahlungsübergängen findet auch internal conversion statt, bei denen das Molekül seine Energie an seine Umgebung abgibt, ohne dass dabei Strahlung emittiert wird.

2.5. Electron Back Scattering Diffraction (EBSD)

Zur Bestimmung der Kornorientierung einzelner Körner polykristalliner Eisenproben wurde das Verfahren der Elektronen-Rückstreu-Beugung (engl. **Electron Back Scattering Diffraction**, EBSD) verwendet. Abbildung 11 zeigt schematisch das Prinzip. In einem Rasterelektronenmikroskop wird ein Elektronenstrahl auf die Oberfläche der Probe fokussiert. An den obersten Atomlagen einer kristallinen Probe werden die

auff treffenden Elektronen gebeugt und rückgestreut. Auf einem Phosphorschirm werden durch die rückgestreuten Elektronen Elektronen-Beugungsbilder, sogenannte Kikuchi-Pattern, erzeugt. Diese werden mit einer CCD-Kamera aufgezeichnet und durch eine spezielle Software analysiert [77]. Die Orientierungen der unterschiedlichen Körner werden durch den Rechner in Falschfarben auf dem Monitor dargestellt. Die Eindringtiefe von wenigen nm führt zu einer extremen Oberflächenempfindlichkeit.

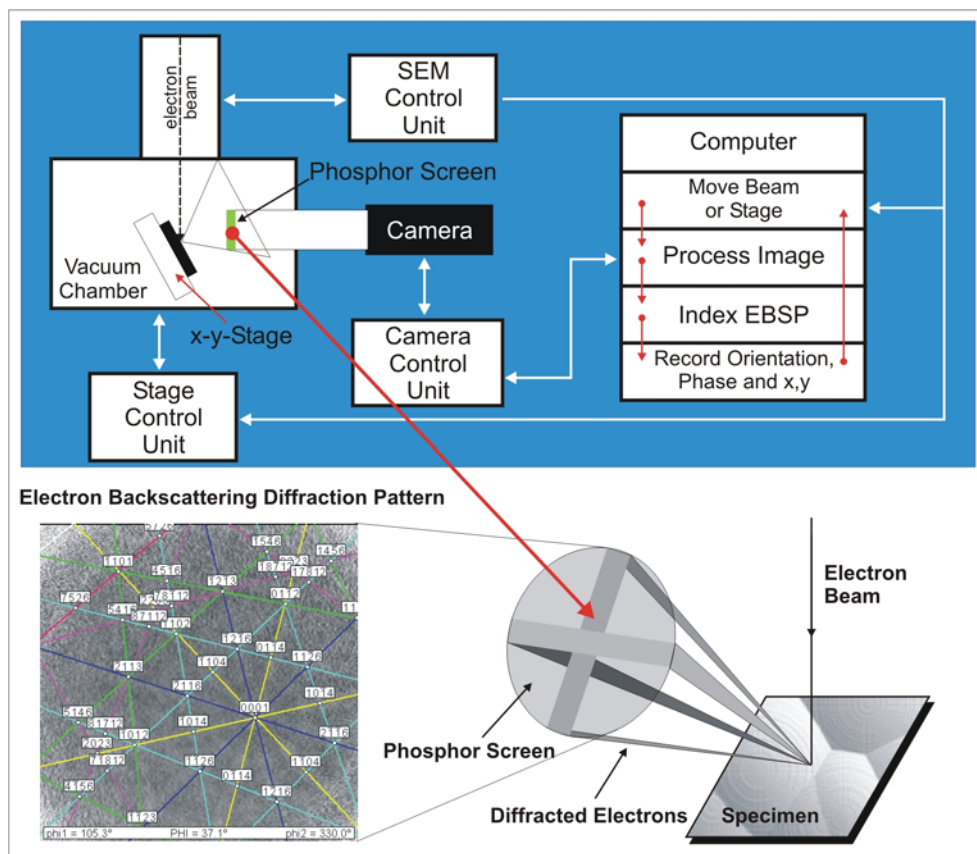


Abbildung 11: Prinzip des EBSD-Verfahrens (Electron Back Scattering Diffraction) [78]. Die rückgestreuten Elektronen, eines auf die Probe gerichteten Elektronenstrahls, erzeugen ein Beugungsmuster (Kikuchi-Pattern) auf einem Phosphorschirm. Aus diesem Beugungsmuster lassen sich mit Hilfe eines Computers die Kornorientierungen der polykristallinen Probe bestimmen.

3. Experimentelles

3.1. Verwendete Elektrolyte

Tabelle 1: Verwendete Elektrolyt-Lösungen

Bezeichnung	Zusammensetzung
Acetatpuffer pH6	123,8 g/l Natriumacetat-Trihydrat 2,9 g/l Eisessig
Elektropolierlösung Al, Fe	95 gew.-% Eisessig 3,5 % Perchlorsäure 1,5 % Wasser
Oxalsäure-Lösung	100 g/l Oxalsäure-Dihydrat
Chemisches Polierbad für Fe (immer frisch angesetzt)	28 ml Oxalsäurelösung 4 ml 30 % H ₂ O ₂ -Lösung 80 ml H ₂ O
NaNO ₃ -Elektrolyt (mit Indikator)	250 g/l NaNO ₃ (2 g/l 1-10-Phenanthroliniumhydrochlorid)
NaCl-Elektrolyt (mit Indikator)	200 g/l NaCl (2 g/l 1-10-Phenanthroliniumhydrochlorid)

Alle Lösungen wurden mit dreifach deionisiertem „Millipore®“-Wasser angesetzt.

3.2. Chemikalien

Tabelle 2: Verwendete Chemikalien mit Gefahren und Sicherheitsratschlägen

Bezeichnung	Gefahrensymbol	R- und S-Sätze	Hersteller/ Lieferant
Essigsäure	C	R 10-15, S 2-23-26	Riedl de Haen
Ethanol	Xn, F	R 11, S 7-16	Merck
Ammonium- Eisen(II)-sulfat	-	-	Merck
Eisen(III)nitrat	O, Xi	R 8-36/38, S 26	Merck
Flusssäure	T+, C	R 26/27/28-35 S 7/9-26-36/37-45	Fluka
Natriumchlorid	-	-	Fluka
Natriumnitrat	O, Xn	R 8-22-26 S 22-24-41	Fluka
Oxalsäuredihydrat	Xn	R 21-22, S 24-25	Merck
Perchlorsäure	C	R 10-35, S 23.2-26-36/37/39-45	Merck
1-10- Phenanthrolinium- Monohydrat	-	-	Merck
Quecksilber	T+	R 23/25, S 7-44	Merck
Quecksilberacetat	T+	R 26/27/28-33-50/53 S 13-28-36-45-60-61	Sigma
Quecksilberoxid	T+	R 26/27/28-33-50/53 S 13-28.1-45-60-61	Merck
Quecksilber(I)sulfat	T+	R 26-28-33 S ½-13-28-45	Merck
Wasserstoffperoxid	C	R34, S 28-36/39-45	Merck

3.3. Sonstige verwendete Geräte

Tabelle 3: Verwendete mechanische und optische Komponenten

Komponente	Hersteller	Technische Daten
Vertikalpuller DKI model 700C	David Kopf Instruments	
Labornetzteil EA-PS-2016-100	Elektroautomatik Viersen	0-16 V, 0-10 A
Kaltlichtlampe Halolux 150	Streppel	150W
Kaltlichtlampe KL 1500	Schott	150W
Schwanenhalslichtleiter	Schott	zweihälsig, Länge 60cm
Prismentisch	Spindler & Hoyer	Zweiachsig, kippar um +/- 5°
Videokamera EHDkamPro04+	EHD Imaging	1/2" SVHS mit CCD-Chip
Mikroskopoptik für Videokamera OPTEM Zoom 70	EHD Imaging	70-fache Vergrößerung 50mm Arbeitsabstand
XY-Triebe Limes 90	Owis / Staufen	Auflösung 0,1 µm, 55 mm Verfahrweg
Z-Trieb HVM 100	Owis / Staufen	0,1 µm 30 mm Verfahrweg
DC-Motorcontroller 500	Owis /Staufen	4-achsig mit RS232 und IEEE488
Kraftmesser KD45 mit DMS- Messverstärker GSV-2	ME-Messsysteme	Auflösung 1-10 mN, Max. 2 N
Mikrozahnringpumpe mzr-7200	HNP-Mikrosysteme	dV/dt: 0-280 ml/min Förderdruck: max. 40 bar
Labornetzteil für Pumpe SMPS 2410	Voltcraft	U. 24 V; I: 10A
Mikro-Manipulatortisch PSM 6	Suss	

Tabelle 4: Verwendete elektronische Messgeräte

Komponente	Hersteller	Technische Daten
Potentiostat	M. Schramm	-10 V bis 10 V, max. 2 A
Dreiecksgenerator	M. Schramm	-10 bis 10 V dU/dt: 0,1 mV/s bis 150 V/s
I/U-Wander „FACCON“	M. Schramm	0-16 V, 0-10 A
Pulsgenerator	M. Schramm	-10 V bis 10 V 1 μ s bis 9999 ks
A-/D-Wandlertarte ME-30	Meilhaus	

3.4. Verwendete Eisenproben

Die verwendeten Eisenproben bestanden aus Weicheisen mit der Reinheit 99,8 % und wurden bei der Fa. Goodfellow bestellt. Bei den Proben handelte es sich um Scheiben, die aus einem langen Eisenzylinder mit einem Durchmesser von $d = 25$ mm abgedreht wurden. Nach dem Drehen wurden die Proben zunächst mit Nassschleifpapier der Körnung 300 abgeschliffen.

3.4.1. Vorbehandlung der Eisenproben

Die Eisenproben wurden vor den ECM-Experimenten immer mechanisch mit Schleifpapier der Körnungen 600, 1200, 2500 und 4000 geschliffen. Anschließend wurde die Oberfläche mit μ m-Pasten der Körnungen 9, 6 und 3 μ m poliert. Um die Beilby-Schicht von der Oberfläche zu entfernen, wurden die Proben dann entweder für 120 s in einem chemischen Polierbad (Tabelle 1) oder für 120 s in einem Elektropolierbad bei einer Stromdichte von 200 mA/cm^2 (Tabelle 1) nachbehandelt. Die Proben wurden anschließend mit viel deionisiertem Wasser gespült und sofort in die Apparatur eingebaut.

3.5. Mikro-Durchflusszelle

Zur Durchführung der ECM-Experimente, wurde die von A. Moehring entwickelte Mikro-Durchflusszelle verwendet [80]. Bei der Mikro-Durchflusszelle (Abbildung 12) handelt es sich um eine Weiterentwicklung der im Institut schon länger eingesetzten Mikro-Kapillarzelle [79]. Aufgrund des kleinen Kapillardurchmessers und der daraus resultierenden kleinen Oberfläche der Arbeitselektrode können bereits mit kleinen absoluten Strömen von wenigen mA sehr große Stromdichten von mehreren 10 A/cm^2 erreicht werden. Die Durchführung der Metallauflösung unter ECM-Bedingungen ist somit mit den im Institut vorhandenen Standard-Potentiostaten, deren maximaler Ausgangsstrom bei 2A liegt, möglich.

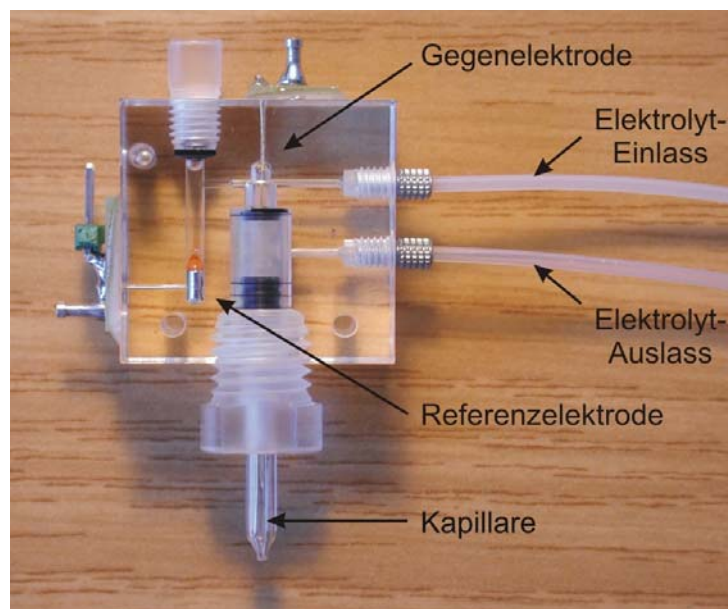


Abbildung 12: Bild der Mikro-Durchflusszelle [80]

Ein PMMA-Carrier enthält alle wichtigen Anschlussmöglichkeiten z.B. für die Elektrolytzufuhr/-abfuhr, eine Mikroreferenzelektrode und eine Gegenelektrode. An der Unterseite befindet sich die Theta-Kapillare.

Die wesentliche Neuerung ist dabei der Einsatz einer sog. Theta-Kapillare (ihr Querschnitt ähnelt dem griech. Buchstaben Θ), statt einer Einfachkapillare. Bei der Theta-Kapillare unterteilt eine Trennwand die Kapillare in zwei Kanäle, von denen einer als Elektrolytzufuhr, der andere als Elektrolytabfluss dient. In der Spitze der Kapillare ist die Trennwand durch Ätzen entfernt worden, so dass ein Elektrolytfluss über die Arbeitselektrode möglich wird. An der Unterseite wird die Kapillare von einer

Silikondichtung abgedichtet, so dass der Elektrolyt während der Messung nicht auslaufen kann. Eine schematische Darstellung der Theta-Kapillaren ist in Abbildung 13 gezeigt.

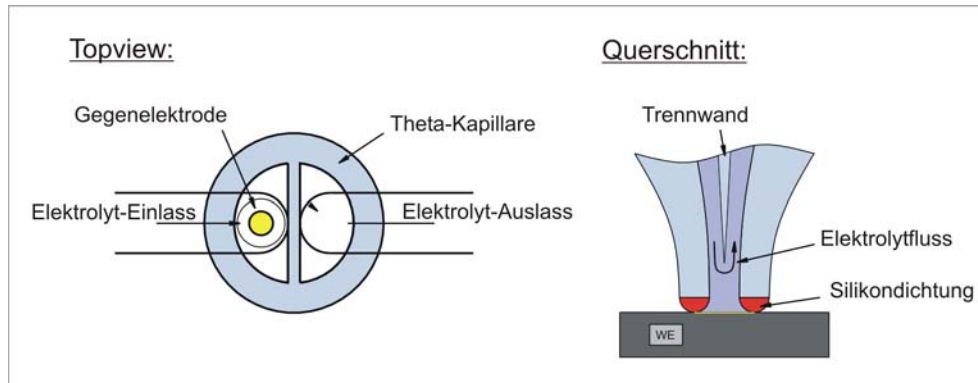


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Theta-Kapillaren [80]. Die Theta-Kapillaren besitzen eine Trennwand, welche die Kapillare in zwei Kanäle eilt. Ein Kanal dient als Elektrolyteinlass, der andere als Auslass. Die Trennwand wird in der Spitze der Kapillare entfernt, so dass ein Elektrolytfluss über die Arbeitselektrode (WE) ermöglicht wird.

Die Positionierung der Kapillare auf der Probe geschieht mittels eines software- oder joystickgesteuerten xyz-Tisches (Fa. Owis) und wird über ein Videomikroskop überwacht. Wichtig ist ein konstanter Andruck der Kapillare auf die Probenoberfläche, da sich die Silikondichtung unter Druck verformt und sich so die Fläche der Arbeitselektrode verändert. Außerdem wird die Kapillare bei zu geringem Druck undicht und bei zu großem Druck kann die Dichtung beschädigt werden. Um den Andruck zu kontrollieren, wird ein Dehnungsmessstreifen-Kraftsensor (KD45-2, ME-Messsysteme) verwendet. Die Elektrolytversorgung geschieht bei dem ursprünglichen Aufbau mittels einer medizinischen Infusionspumpe [80]. Ein Nachteil dieses Antriebs ist die deutliche Pulsation des Elektrolyten, was sich in pulsierenden Strömen bei Pulsexperimenten niederschlägt. Abbildung 14 zeigt ein Foto der Mikrozelle mit Kraftsensor auf einer Probe.

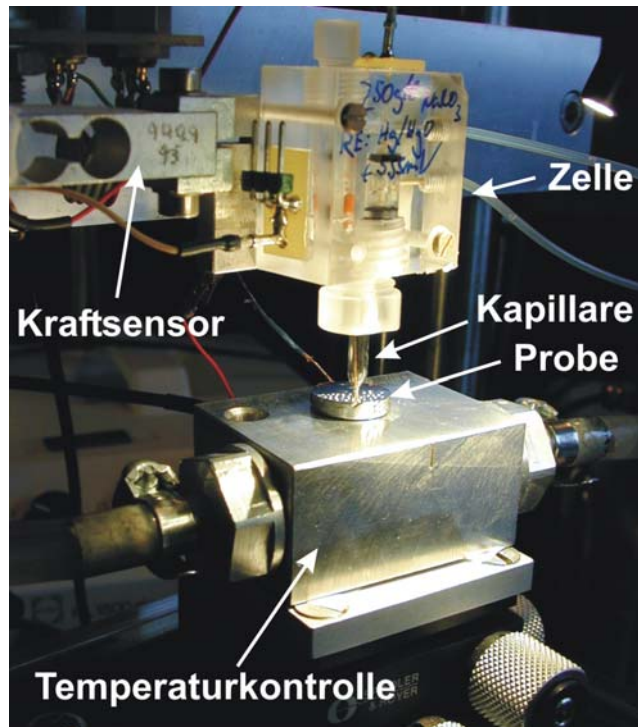


Abbildung 14: Foto der Durchflusszelle mit Kraftsensor und Temperaturkontrolle
Der Kraftsensor kontrolliert den Andruck der Kapillare auf die Probe.

3.5.1. Präparation der Kapillaren

Für die Durchflusskapillaren werden speziell angefertigte Borosilikatglas-Kapillaren mit einem Außendurchmesser von 3 mm, einem Innendurchmesser von 2 mm und einer Trennwandstärke von 200 μm verwendet. Bei diesen Kapillaren handelt es sich um eine Spezialanfertigung der Fa. Hilgenberg.

Die Präparation der Kapillaren geschieht weitgehend wie in [80] beschrieben. Die gelieferten ca. 150 mm langen Kapillaren werden zunächst auf 50 mm Länge gekürzt. Dann werden in der Glastechnischen Werkstatt die Kerben für den Elektrolytauslass mit einer Diamanttrennscheibe gesägt. Die Breite der Kerben beträgt ca. 0,5 mm, der Abstand vom oberen Kapillarenende ca. 0,5 cm. Beim Einbringen der Kerbe muss darauf geachtet werden, dass die Kerbe nur in einen Kanal geschnitten wird, und gleichzeitig nicht zu tief gesägt wird, um eine Beschädigung der Trennwand zu vermeiden. Anschließend wird das Ende der Kapillare mit der Kerbe bis zum Beginn der Rotglut im Gasbrenner erhitzt, um eventuelle Risse und Spannungen durch das Ansägen auszuheilen. Weiterhin wird durch das Erhitzen die

obere scharfe Kante der Kapillaren abgerundet, so dass eine Beschädigung der O-Ringe in der Zelle vermieden wird.

Nächster Schritt ist das Ausziehen der Kapillaren zu einer feinen Spitze im Kapillarenpuller. Der Heizwendel wird mit ca. 20 A Heizstrom erhitzt, das Ziehen einer Kapillare dauert dabei etwa zwei Minuten.

Anschließend werden die Kapillaren an der Spitze plan geschliffen. Dazu wird eine Kapillare in einen speziellen Kapillarenhalter [80] eingebaut und darin zentriert. Der Kapillarenhalter wird von einem doppelseitig kugelgelagerten Gleichstrommotor mit hoher Rundlaufgenauigkeit angetrieben, um eine möglichst gleichmäßige, konzentrische Rotation der Kapillare um ihre Mittelachse zu erreichen. Die Kapillarenspitze wird nun mit Wasser benetzt und zunächst mit 600er Schleifpapier unter einem Mikroskop angeschliffen. Dafür wird das angefeuchtete Schleifpapier auf einen Objektträger gebracht und im 90°-Winkel vor die rotierende Spitze der Kapillare gehalten. Die Benetzung der Kapillarenspitze mit Wasser sollte auch während des Schleifens regelmäßig erfolgen, um ein Verstopfen der Kapillare mit Schleifabrieb zu verhindern. Ist unter dem Mikroskop bei eingehender Betrachtung eine glatte Kante/Oberfläche der Kapillarenspitze festzustellen, wird zu einer feineren Schleifpapierkörnung gewechselt. Diesen Vorgang wiederholt man mit den Körnungen 600er, 1200er und 2400er. Abschließend wird die Kapillare gründlich mit Millipore-Wasser gespült, um den Glasabrieb vollständig zu entfernen.

Um später den Elektrolytdurchfluss zu ermöglichen muss in der Spitze der Kapillare noch die Trennwand durch Ätzen in Flussäure entfernt werden. Die Kapillare wird dazu so in einen Spülhalter aus Teflon [80] eingebaut, dass ihre Spitze in ein heißes Wasserbad (ca. 50°C) unter dem Halter taucht. Mit einer HF-beständigen Kunststoffspritze wird dann konzentrierte Flussäure (48%) durch die Kapillare gepresst. Das Glas der Kapillare löst sich dabei nach Gleichung (22) und Gleichung (23) auf.



Durch die Erwärmung wird die Ätzrate an der Spitze lokal erhöht. Da die Trennwand von zwei Seiten von der Flusssäure angegriffen wird, löst sie doppelt so schnell wie Außenwand auf, die nur von Innen angeätzt wird. Ein Angriff von der Außenseite wird verhindert, weil die Flusssäure nach dem Austritt aus der Kapillare sofort durch das umgebende Wasserbad verdünnt wird. Da die Außenwand außerdem wesentlich dicker als die Trennwand gestaltet wurde, kann die Trennwand selektiv in der Spitze entfernt werden.

Der Ätzprozess dauert etwa 90s, dann wird die Kapillare mit viel Millipore-Wasser durchgespült und unter dem Mikroskop untersucht. Der weggeätzte Teil der Trennwand sollte dem Durchmesser der Kapillare entsprechen. Da das Glas durch das Ätzen stark aufgeraut ist, muss vor dem Aufbringen der Silikondichtung nochmals geschliffen werden. Es genügt in der Regel mit 1200er Schleifpapier zu beginnen, dann 2400er und beim 4000er zu enden. Sollte die Trennwand während des Ätzens zu weit weggeätzt worden sein, lässt sich die Kapillare durch längeres Schleifen mit 1200er oder notfalls mit gröberem 600er Schleifpapier kürzen, um eine geeignete Geometrie in der Spitze zu erhalten.

Vor dem Aufbringen der Silikondichtung wird die Kapillarenspitze nochmals kurz in der Flamme eines Gasbrenners erhitzt (ca. 05s). So wird die Oberfläche zusätzlich geglättet und der anhaftende Wasseradsorbatfilm entfernt, welcher die Haftung des Silikons auf der Glasoberfläche verschlechtert.

Um die Silikondichtung aufzubringen, wird zunächst ein dünner Film des Silikons (GE Silicones, RTV 118Q) auf einem Objektträger aufgestrichen. Die Kapillare wird in den Spülhalter eingebaut und mit ihrer Spitze vorsichtig in das Silikon eingetaucht. Anschließend wird für 20 Minuten Stickstoff durch die Kapillare geleitet, bis das Silikon nicht mehr verläuft. Abbildung 15 zeigt die Spitze einer fertigen Kapillare mit Silikondichtung.

Abschließend muss der mit der Auslasskerbe versehene Kanal mit einem Stopfen aus Epoxidharz (Uhu Endfest) abgedichtet werden. Das Epoxidharzgemisch wird auf einem Objektträger angerührt und mit einer Kanüle in den Kanal gedrückt.

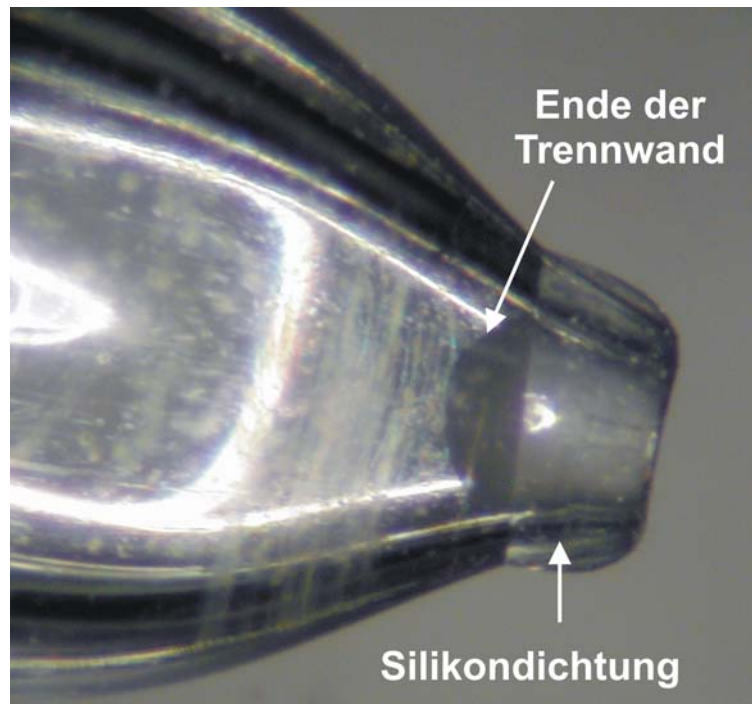


Abbildung 15: Fertige Theta-Kapillare mit Silikondichtung. Durch die Lichtreflektion lässt sich das Ende der Trennwand deutlich erkennen.

3.5.2. Kalibration der Kapillaren [80]

Eine einfache Bestimmung des Durchmessers mit z.B. einer Schieblehre, wie bei makroskopischen Elektroden, ist bei den Kapillaren nicht möglich. Zum einen lässt die geringe Größe eine direkte Bestimmung nicht zu, zum anderen verändert sich der Durchmesser der Silikondichtung mit dem Andruck der Kapillare auf die Probe. Eine geometrische Bestimmung über ein Mikroskop ist ebenfalls nicht möglich, da die Kapillaren keinen exakt kreisförmigen Querschnitt haben. Diese Ungenauigkeiten lassen sich vermeiden, wenn man die Kapillaren über einen elektrochemischen Prozess kalibriert, dessen Ladungsumsatz bekannt ist. Ein Beispiel ist die Kalibration über den Schichtbildungsstrom der potentiodynamische Oxidbildung auf Aluminium. Ventilmetalle, wie z.B. Aluminium, Titan oder Tantal, bilden bei anodischer Polarisierung eine Oxidschicht, deren Schichtdicke linear vom angelegten Endpotential abhängig ist. Für die Oxidschichtdicke gilt Gleichung (24).

$$\Delta d = k \cdot \Delta U$$

Gleichung (24)

Da die Schichtdicke proportional zur geflossenen Ladung steigt, fließt bei konstantem Vorschub (dU/dt) ein konstanter Strom.

Das Aluminiumblech wird in der entsprechenden Elektrolytlösung (Kapitel 3.1) für 90 Sekunden elektropliert und anschließend mit der zu kalibrierenden Kapillare passiviert. Abbildung 16 zeigt drei Messungen mit derselben Kapillare auf unterschiedlichen Orten der gleichen Aluminiumprobe. Die für die Kalibration verwendeten Parameter lauten:

Elektrolyt: Acetatpuffer pH6

Vorschub: 100 mV/s

Startpotential: 0 V (SHE)

Endpotential: 2,0 V (SHE)

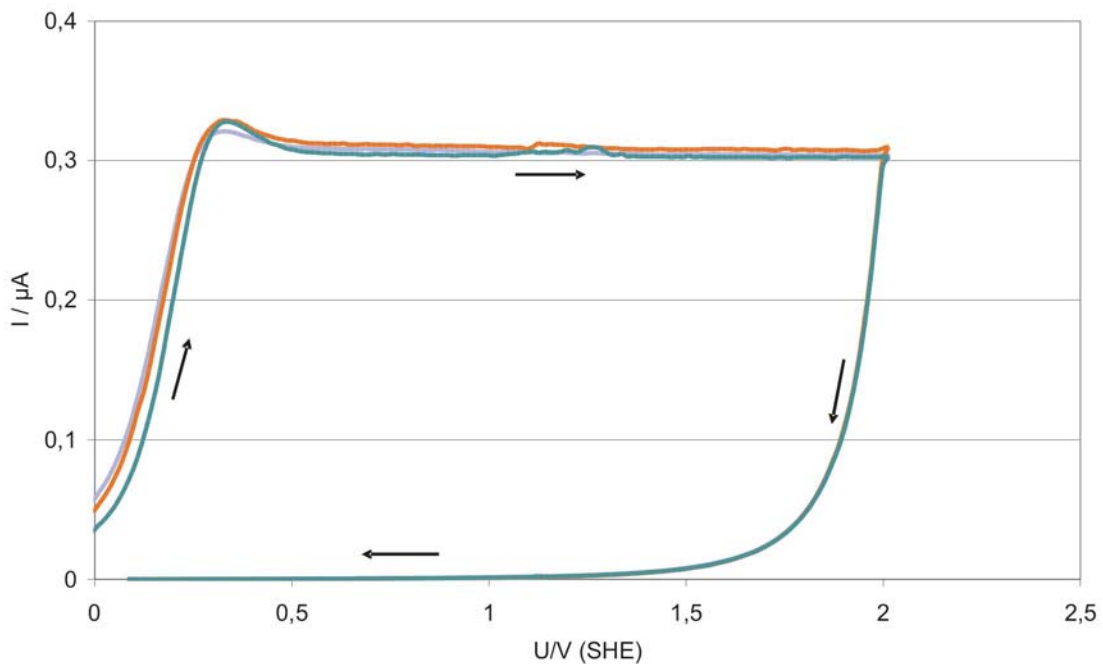


Abbildung 16: Cyclovoltammogramme von Aluminium 99,9 % in Acetatpuffer pH 6. Startpotential: 0,2 V, Endpotential: 2,0 V, Vorschub: 100 mV/s. Alle Cyclovoltammogramme wurden mit der gleichen Kapillare auf unterschiedlichen Stellen der gleichen Aluminiumprobe nacheinander aufgenommen. Aus dem Schichtbildungsstrom lässt sich die Oberfläche der Arbeitselektrode errechnen.

Unter diesen Bedingungen ist bei einer makroskopischen Messung ein konstanter Schichtbildungsstrom von $i_{\text{makro}} = 250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ zu beobachten. Aus dem Verhältnis der mikroskopischen und makroskopischen Plateauströme zueinander kann die Fläche bestimmt werden.

$$A = \frac{i_{\text{mikro}}}{i_{\text{makro}}} = \frac{i_{\text{mikro}}}{250\text{mA}} \text{cm}^2 \quad \text{Gleichung (25)}$$

Mit jeder Kapillare werden mindestens drei Messungen durchgeführt. Der Mittelwert des Schichtbildungsstroms wird dann in Gleichung (25) eingesetzt und die Fläche berechnet.

4. Aufbau des neuen ECM-Messplatzes mit UV/VIS-Analyse

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, läuft der ECM-Prozess bei extremen Stromdichten von bis zu 100 A/cm^2 und mehr ab. Um unter diesen Bedingungen aussagekräftige Ergebnisse in Bezug auf die ablaufenden Reaktionen zu erhalten, sollte ein entsprechender Messplatz folgende Eigenschaften besitzen:

- Schneller Elektrolytfluss $> 10 \text{ m/s}$
- Stromdichten bis 100 A/cm^2
- Potentiostatische Kontrolle
- Qualitative und quantitative Analyse der Reaktionsprodukte
- Einfacher und schneller Austausch der Proben
- Hohe Ortsauflösung

Als Basis für den neuen Messplatz dient die von Moehring [80] entwickelte und in Kapitel 3.5 ausführlich beschriebene Mikrodurchflusszelle. Eine schematische Darstellung des Gesamtaufbaus ist in Abbildung 17 gezeigt.

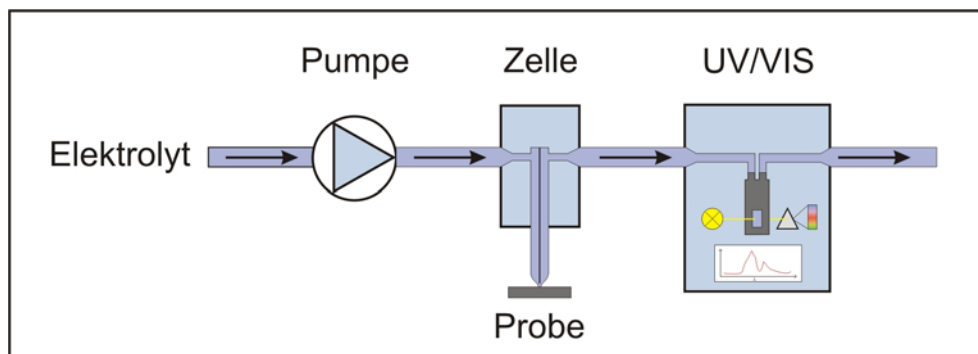


Abbildung 17: Schematischer Aufbau des gesamten Messplatzes

Eine Präzisionspumpe pumpt den Elektrolyten durch die Mikro-Zelle und weiter durch eine UV/VIS-Spektrometer, in dem der Elektrolyt quantitativ analysiert wird.

Mit einer Präzisionspumpe wird der Elektrolyt durch die Mikrodurchflusszelle gepumpt, die Probe anodisch aufgelöst und der Elektrolyt anschließend in einem

UV/VIS-Spektrometer analysiert. Der quantitative Zusammenhang für die Eisenauflösung ist in Gleichung (26) ausgedrückt.

$$q_{\text{gesamt}} = q_{\text{Fe}^{2+}} + q_{\text{Fe}^{3+}} + q_{\text{O}_2} \quad \text{Gleichung (26)}$$

Die während des Prozesses geflossene Gesamtladung q_{ges} lässt sich leicht durch Coulometrie aus den elektrochemischen Messdaten ermitteln. Als anodische Reaktionen beim ECM von Eisen in NaNO_3 kommen die Auflösung als Fe^{2+} nach Gleichung (3), als Fe^{3+} nach Gleichung (4), oder die Sauerstoffentwicklung nach Gleichung (7) in Frage. Lassen sich nun die Ladungen für die Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Bildung spektroskopisch ermitteln, kann die verbleibende Ladung der Sauerstoffentwicklung berechnet werden. Die Stromausbeute lässt sich dann analog zu Gleichung (2) definieren. Der wichtige Unterschied zu Gewichtsverlustmessungen ist, dass die Wertigkeit der Eisenionen berücksichtigt wird und so eine direkte quantitative Bestimmung anhand der tatsächlich nachgewiesenen Produkte erfolgt.

$$\eta = \frac{q_{\text{Fe}^{2+}} + q_{\text{Fe}^{3+}}}{q_{\text{gesamt}}} = \frac{q_{\text{spektroskopisch}}}{q_{\text{coulometrisch}}} \quad \text{Gleichung (27)}$$

4.1. Elektrolytversorgung

Um einen pulsationsfreien Elektrolytfluss zu erreichen, wurde die Infusionspumpe des ursprünglichen Aufbaus, durch die in Abbildung 18 gezeigte Mikrozahnringspumpe ersetzt. Die Pumpe besitzt einen hohen Volumendurchsatz von bis zu 288 ml/min und kann Drücke bis zu 40 bar erzeugen, so dass sie für diese Anwendung optimal geeignet ist.

Mikrozahnringspumpen sind sog. rotatorische Verdrängerpumpen mit einem außenverzahnten Innenrotor sowie einem innenverzahnten Außenrotor, die leicht exzentrisch zueinander gelagert sind (Abbildung 18, rechts). Bei der Rotation der Rotoren um ihre versetzten Achsen vergrößern sich die Förderkammern auf der Saugseite, während sie sich gleichzeitig auf der Druckseite verkleinern. Zwischen der nierenförmigen Ein- bzw. Auslassöffnung, entsteht so ein gleichmäßiger und nahezu pulsationsfreier Förderstrom [81].

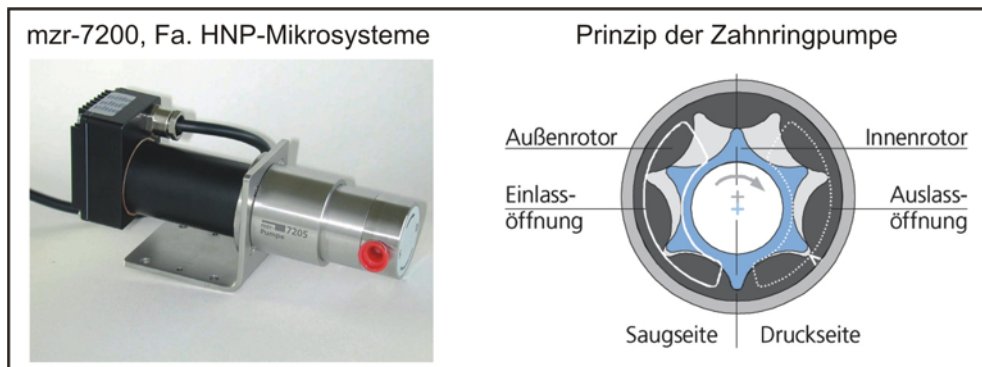


Abbildung 18: Verwendete Mikrozahlringpumpe mzm-7200 (links) und Funktion des Zahnringprinzips (rechts) [81]. Durch den Einsatz einer Zahnringpumpe lassen sich Pulsationen im Elektrolytfluss unterdrücken, da die Förderung kontinuierlich erfolgt.

Der Volumendurchsatz der Pumpe hängt stark davon ab, gegen welchen Druck die Pumpe fördern muss. Abbildung 19 zeigt die Abhängigkeit des Volumenstroms vom Gegendruck für unterschiedliche Drehzahlen der Mikrozahlringpumpe. Ein Gegendruck wird z.B. durch Verkleinerung des Rohrquerschnitts hervorgerufen. Die verwendeten Kapillaren besitzen eine solche Verengung ihres Querschnitts in der Spitze und erzeugen so einen deutlichen Gegendruck. Da die Kapillaren alle eine leicht unterschiedliche Geometrie besitzen und auch die verschiedenen verwendeten Durchflussküvetten (s.u.) unterschiedliche Strömungswiderstände haben, ist es notwendig, den Durchfluss durch die Apparatur vor jeder Messreihe mit Hilfe eines Messzylinders neu zu bestimmen.

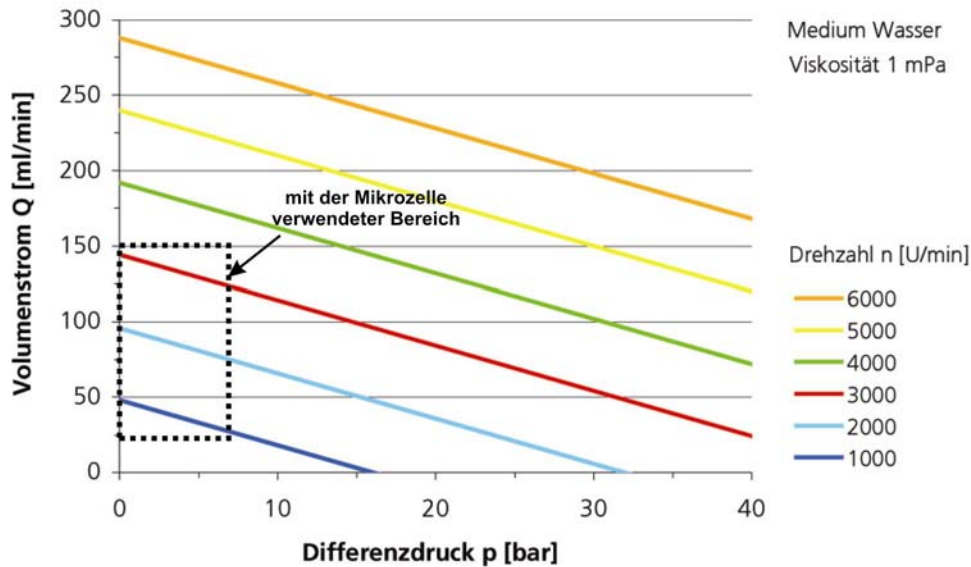


Abbildung 19: Auftragung des Volumenstroms gegen den Differenzdruck bei unterschiedlichen Drehzahlen der Mikrozahnringpumpe [81]. Das gestrichelte Rechteck kennzeichnet den in den Experimenten verwendeten Bereich. Aufgrund des Gegendrucks muss der Durchfluss durch die Messapparatur vor jeder Messung neu bestimmt werden.

4.2. Simulation des Geschwindigkeitsprofils

Ein schneller Elektrolytaustausch ist beim ECM unerlässlich, um die Reaktionsprodukte von der Arbeitselektrode zu entfernen. Um das Geschwindigkeitsprofil des Elektrolyten vor der Anode zu ermitteln, wurde der Elektrolytfluss mit dem Programm MioTraS der Fa. Elsyca simuliert. Abbildung 20 zeigt das Ergebnis für eine Durchflussgeschwindigkeit von 1,44 ml/s und einem Durchmesser der Kapillare von 320 μm .

Die maximale Elektrolytgeschwindigkeit wird unter der Spitze der Trennwand erreicht (ca. 50 m/s), während die Geschwindigkeit direkt über der Arbeitselektrode im Vergleich dazu sehr klein ist (< 10 m/s). Weiterhin zeigt die Vektordarstellung der Fließrichtung (Abbildung 20, rechts), dass im unteren Teil der Kapillare Verwirbelungen und Rezirkulationen des Elektrolyten auftreten. Die Simulation ist allerdings nur eine zweidimensionale Betrachtung und vernachlässigt dreidimensionale Effekte sowie den geometrischen Einfluss der Gegenelektrode. Festzuhalten ist jedoch, dass an der Anode komplizierte hydrodynamische Verhältnisse herrschen, die einen inhomogenen Abtrag beim ECM hervorrufen können. Dies muss bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden.

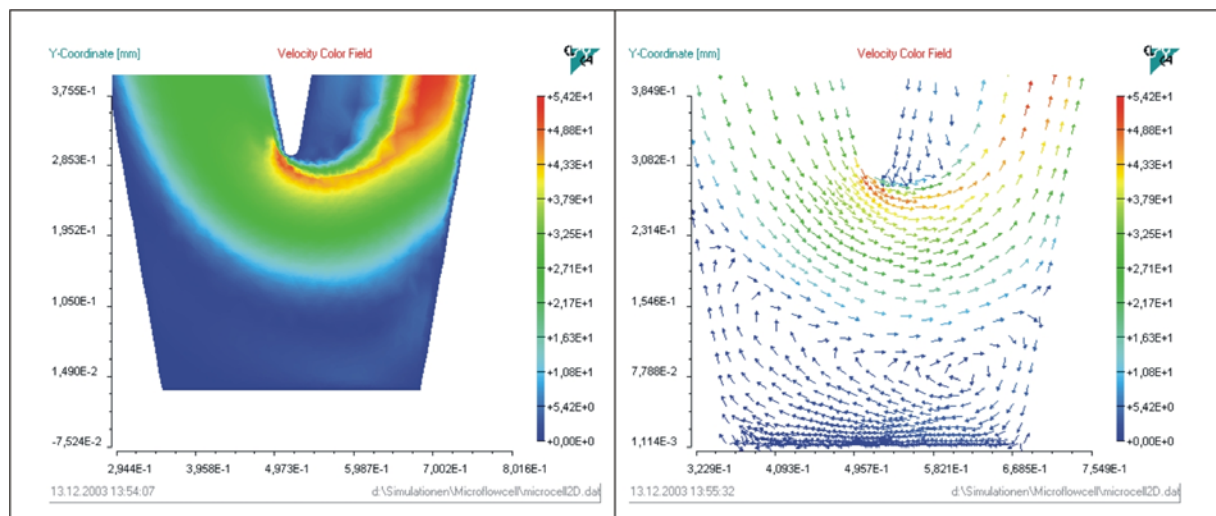


Abbildung 20: Geschwindigkeitsprofil des Elektrolytflusses durch eine Theta-Kapillare (links) für 1,44 ml/s Elektrolytdurchsatz und einen Kapillarendurchmesser von 320 μm . Rechts ist die Fließrichtung durch Vektoren ausgedrückt. Direkt über der Anode ist der Elektrolytfluss wesentlich langsamer, als direkt unterhalb der Trennwand. Durch eine Rezirkulation des Elektrolyten im unteren Teil der Kapillare mit ca. 5 m/s werden die entstehenden Produkte, wie z.B. Gasblasen, ausreichend schnell weggespült.

4.3. UV/VIS-Spektrometer

Um die entstandenen Auflösungsprodukte zu analysieren, wurde ein UV/VIS-Spektrometer an den Elektrolytauslass der Zelle angekoppelt. Es handelte sich um ein Diodenarray-UV/VIS-Spektrometer HP 8452 der Fa. Hewlett-Packard. Bei einem Diodenarray-Spektrometer wird das Licht eines Kontinuumstrahlers durch die Probensubstanz geleitet und dann von einem Polychromator zerlegt. Die einzelnen Wellenlängen werden anschließend von einem Siliziumdiodenarray analysiert. Der Vorteil dieser Geräteart ist ihre große Geschwindigkeit in der Aufnahme von Spektren im Vergleich zu klassischen Spektrometern mit beweglichen optischen Gittern. Während bei Diodenarray-Spektrometern alle Wellenlängen gleichzeitig analysiert werden, werden bei den klassischen Geräten sequentiell Signale jeder einzelnen Wellenlänge im Photodetektor analysiert. Das hier verwendete Spektrometer besitzt 400 einzelne Kanäle mit einem Spektralbereich von 190 - 820nm; es sind Absorbanzen im Bereich von 0,01 bis 2,5 messbar.

Um eine kontinuierliche Analyse zu ermöglichen, wurden Durchflussküvetten aus Quarz verwendet. Tabelle 5 zeigt die verwendeten Küvetten mit ihren technischen Daten.

Tabelle 5: Verwendete Durchflussküvetten

Standard-Durchflussküvette		 © Hellma GmbH	Dünne Durchflussküvette		 © Hellma GmbH
Material	Quarz		Material	Quarz	
Messbereich	200 nm - 2500 nm		Messbereich	200 nm - 2500 nm	
Schichtdicke	10 mm		Schichtdicke	5 mm	
Volumen	80 µl		Volumen	375 µl	
<u>Außenmaße:</u>			<u>Außenmaße:</u>		
Höhe	38.5 mm		Höhe	38.5 mm	
Breite	12.5 mm		Breite	12.5 mm	
Tiefe	12.5 mm		Tiefe	12.5 mm	
Zentrumshöhe	15 mm		Zentrumshöhe	15 mm	
Apertur	Ø 3 mm	Apertur	11 x 6,5 mm		

Für die meisten Messungen genügt die Standard-Küvette. Der Vorteil dieser Küvette liegt in ihrem geringen Volumen von 80 µl kombiniert mit einer Dicke von 10mm, so dass auch die Analyse von schwach absorbierenden Lösungen (kleine Stromdichten beim ECM) noch möglich ist. Die dünne Küvette wird für die Analyse von stark absorbierenden Lösungen (große Stromdichten) verwendet.

4.4. Spektroskopische Unterscheidung von Fe²⁺ und Fe³⁺

Eine Bestimmung der Stromausbeute η beim ECM ist unter Verwendung von Gleichung (27) auch über die Analyse der Produkte möglich. Die spektroskopische Analyse ist aber nur dann möglich, wenn sich die Signale der gebildeten Produkte im Absorptionsspektrum deutlich unterscheiden. Abbildung 21 zeigt die Absorptionsspektren von 0,001 M Eisen(III)nitrat und einer 0,01 M Ammonium-Eisen(II)sulfat in einer 250 g/l NaNO₃-Lösung. Beide Spektren sind gegen eine 250 g/l NaNO₃-Lösung als Referenz gemessen. Der Bereich unterhalb von 320 nm wird durch die Absorption der hohen Nitrat-Konzentration komplett blockiert. Da die Absorptionsmaxima beider Spezies genau in diesem Bereich liegen, sind diese nicht direkt zugänglich, nur eine Messung auf der Flanke der Signale ist möglich. Dadurch liegen beide Ma-

xima genau auf der Kante zur Nitrat-Absorption und können nicht unterschieden werden. Weiterhin absorbiert die Fe^{2+} -Lösung trotz ihrer zehnfach höheren Konzentration deutlich schwächer als die Fe^{3+} -Lösung. In einer Mischung ließe sich so nur das stark absorbierende Fe^{3+} bestimmen. Eine spektroskopische Trennung und Analyse der Eisennitratlösungen ist daher ohne zusätzlichen Indikator nicht möglich.

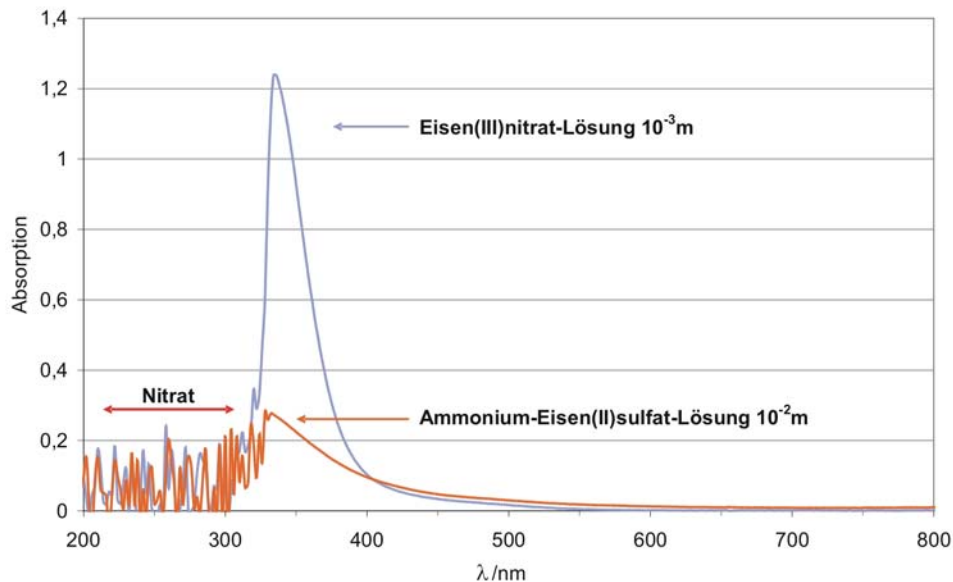


Abbildung 21: UV/VIS-Spektren von 0,001 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ und 0,01 M $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$

in 250 g/l NaNO_3 -Lösung, gegen 250 g/l NaNO_3 -Lösung als Referenz gemessen
Die Absorptionsmaxima beider Spezies liegen im UV-Bereich, der komplett vom Nitrat überdeckt wird, eine Messung ist so nur auf der Flanke der Signale möglich. Außerdem ist die Absorption des Fe^{2+} wesentlich schwächer, als die des Fe^{3+} , so dass eine gleichzeitige Bestimmung beider Spezies ohne Indikator unmöglich ist.

Bei der Suche nach einem geeigneten Indikator ergeben sich verschiedene Probleme: Zunächst sind viele Indikatoren nur auf die Analyse einer Spezies maßgeschneidert, z.B. 2,2'-Bipyridin für Fe^{3+} [82]. Es musste aber ein Indikator gefunden werden, der gute Ergebnisse mit beiden Spezies liefert. Viele Indikatoren ermöglichen zwar eine gute Trennung beider Spezies im sichtbaren Spektralbereich, sind jedoch nicht wasserlöslich, sondern müssen mit organischen Lösungsmitteln ausgeschüttelt werden. Eine kontinuierliche „on-line“ Analyse während der Messung wird so unmöglich. Weiterhin sind viele Indikatoren sehr oxidationsempfindlich und deshalb für die Verwendung beim ECM, bei dem elementarer Sauerstoff an der Ano-

de gebildet werden kann, ungeeignet. Ein Beispiele dieser Gruppe ist z.B. Bathophenanthrolin [83].

4.5. 1, 10-Phenanthrolin zur Unterscheidung von Fe^{2+} und Fe^{3+}

Ein wasserlöslicher Indikator, der die Trennung von Fe^{2+} und Fe^{3+} im verfügbaren Spektralbereich ermöglicht und hinreichend oxidationsstabil ist, ist 1, 10-Phenanthrolin [75, 84]. Abbildung 22 zeigt die mit Eisen gebildeten Phenanthrolin-Komplexe.

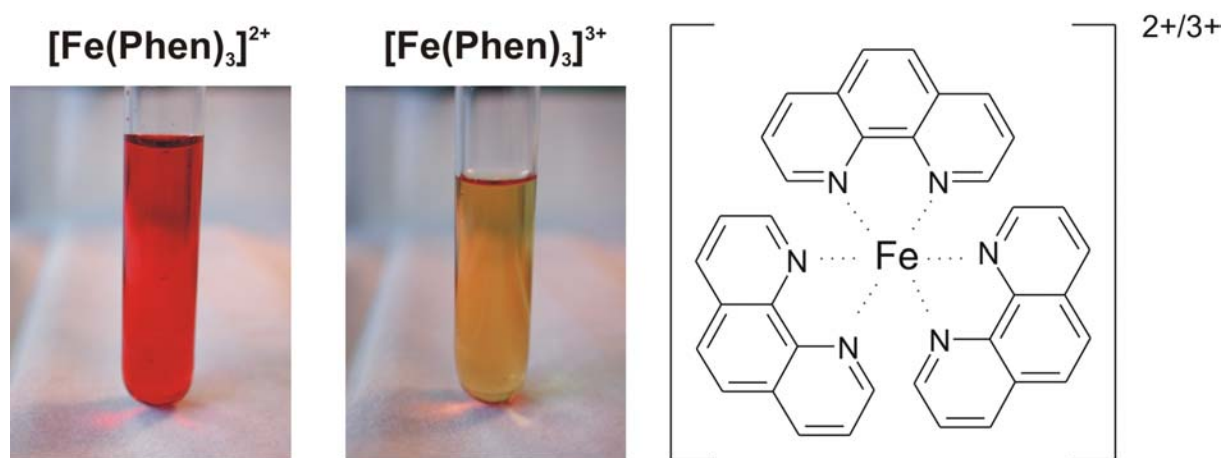


Abbildung 22: Eisen-Phenanthrolinkomplexe

Die unterschiedliche Farbe des Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Komplexes sind deutlich zu erkennen (links + mitte). Jeweils drei Phenanthrolin-Moleküle bilden einen oktaedrischen Komplex mit dem Eisen-Zentralatom (rechts).

Im UV/VIS-Spektrum der Komplexe in Abbildung 23 sind beide Maxima nun deutlich voneinander getrennt. Das Maximum des Fe^{3+} -Komplexes liegt bei 378 nm, der Fe^{2+} -Komplex absorbiert bei 518 nm am stärksten. Beide Spektren überlappen sich leicht. Besonders der Fe^{3+} -Komplex wird durch die sehr starke Absorption des Fe^{2+} -Komplexes beeinflusst. Für die spätere quantitative Analyse der Absorptionen muss auch der Einfluss der Gasentwicklung an den Elektroden berücksichtigt werden. Die grüne Linie in Abbildung 23 zeigt die gemessene Absorption der O_2 -Entwicklung auf einer Pt-Elektrode. Streulichteffekte an den feinen Gasblasen im Elektrolyten erzeugen eine konstante Untergrundabsorption über das gesamte Spektrum. Bei großen Wellenlängen $\lambda > 650$ nm, bei denen keine Absorption der Eisenionen mehr

vorhanden ist, lässt sich die Gasabsorption messen. Diese Absorption muss bei den quantitativen Auswertungen von den Eisen-Signalen subtrahiert werden, um eine korrekte Analyse zu erhalten.

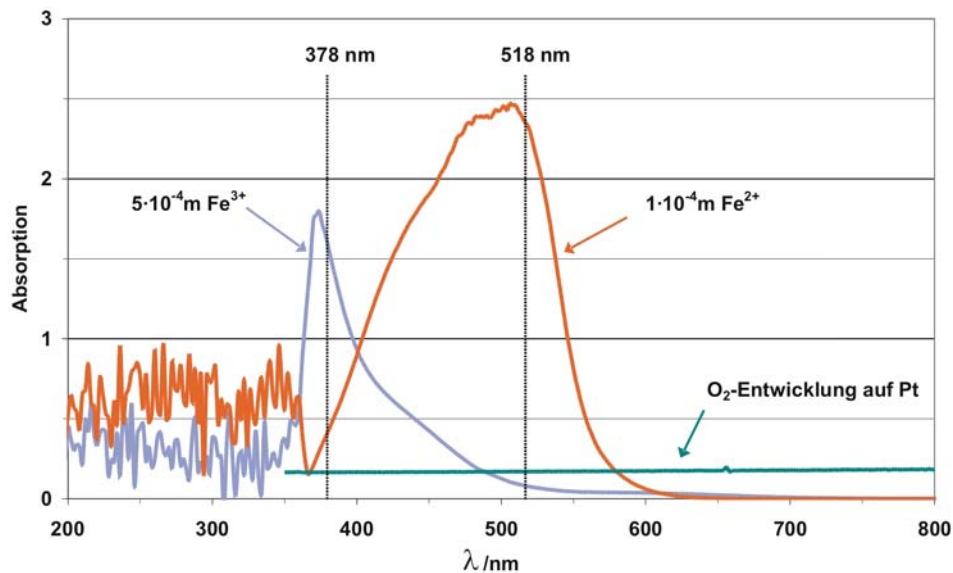


Abbildung 23: UV/VIS-Absorptionsspektren der beiden Eisen-Phenanthrolin-Komplexe in 250 g/l NaNO₃ mit 0,01 M Phenanthrolin, gegen 250 g/l NaNO₃ mit 0,01 M Phenanthrolin als Referenz. Beide Maxima sind nun deutlich voneinander getrennt. Gasentwicklung erzeugt durch Streueffekte eine weiße Absorption über den gesamten Spektralbereich hinweg (grüne Linie) und muss bei der quantitativen Analyse berücksichtigt werden.

In [85] wird für die quantitative photometrische Bestimmung der Eisenspezies eine Phenanthrolin-Konzentration von 0,01 M bzw. 0,25 % vorgeschlagen. 0,01 mol/l Phenanthrolin können maximal $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/l Eisen-Ionen komplexieren. Es soll nun eine Abschätzung getroffen werden, ob die Phenanthrolin-Konzentration für die beim ECM erreichten Eisenkonzentrationen ausreichend ist. Dafür wurden folgende Annahmen getroffen:

Durchmesser der Kapillare:	500µm
Stromdichte:	40 A/cm ²
dV/dt (Elektrolyt):	1 ml/s
Auflösungswalenz des Eisens:	2

$$A_{\text{Kapillare}} = \pi \cdot r^2 = \pi \cdot (250\mu\text{m})^2 = 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \quad \text{Gleichung (28)}$$

$$Q = t \cdot i \cdot A = 1s \cdot 40A \cdot cm^{-2} \cdot 1,963 \cdot 10^{-3} cm^2 = 78,52 \cdot 10^{-3} C \quad \text{Gleichung (29)}$$

$$n = \frac{Q}{zF} = \frac{78,52 \cdot 10^{-3} C}{2 \cdot 96485 C \cdot mol^{-1}} = 4,07 \cdot 10^{-7} mol \quad \text{Gleichung (30)}$$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{4,07 \cdot 10^{-7} mol}{1 \cdot 10^{-3} l} = 4,07 \cdot 10^{-4} mol \cdot l^{-1} \quad \text{Gleichung (31)}$$

Unter den verwendeten Bedingungen liegt die erreichte Eisenkonzentration mit $4,07 \cdot 10^{-4} mol/l$ etwa um den Faktor 10 unter der maximal möglichen Eisenkonzentration von $3,3 \cdot 10^{-3} mol/l$. Damit ist selbst bei einer starken Änderung der Bedingungen, z.B. größere Stromdichte, größere Kapillare oder niedrigerer Elektrolytdurchsatz noch eine ausreichend große Reserve vorhanden.

Obwohl die Abnahme der Anzahl der freien Phenanthrolinmoleküle durch die Komplexbildung nur gering ausfällt, bei der obigen Abschätzung ca. 12 %, muss eine Beeinflussung der Messungen durch eine Änderung der Phenanthrolin-Eigenabsorption ausgeschlossen werden.

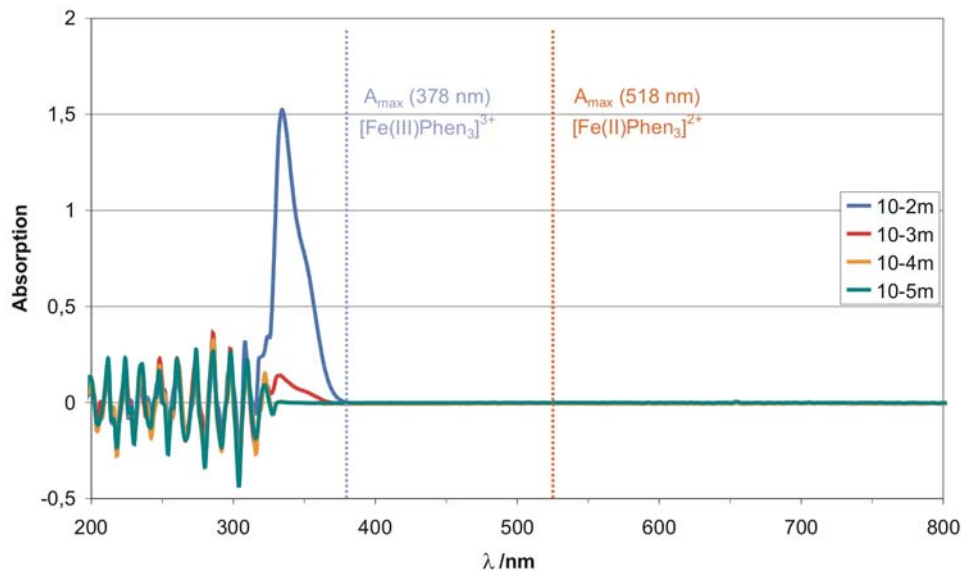


Abbildung 24: Absorptionsspektren einer Konzentrationsreihe von 1-10-Phenanthrolin in 250 g/l NaNO₃, gemessen gegen 250 g/l NaNO₃. Die Veränderung der Phenanthrolin-Konzentration hat keinen Einfluss auf die Absorptionsmaxima der Eisen-Phenanthrolinkomplexe bei 378nm (Fe³⁺) und 518 nm (Fe²⁺)

Abbildung 24 zeigt die Absorptionsspektren einer Konzentrationsreihe von 1-10-Phenanthrolin. Die Veränderung der Phenanthrolin-Konzentration hat dabei keinen Einfluss auf die Maxima der Eisen-Phenanthrolinkomplexe 378nm (Fe^{3+}) und 518 nm (Fe^{2+}).

Auch eine Beeinflussung der Messungen durch eine veränderte NO_3^- -Konzentration muss ausgeschlossen werden. Abbildung 25 zeigt daher die Absorptionsspektren unterschiedlich konzentrierter NaNO_3 -Lösungen. Auch die unterschiedlichen Nitratkonzentrationen haben keinen Einfluss auf die Bestimmung der Eisen-Phenanthrolinkomplexe.

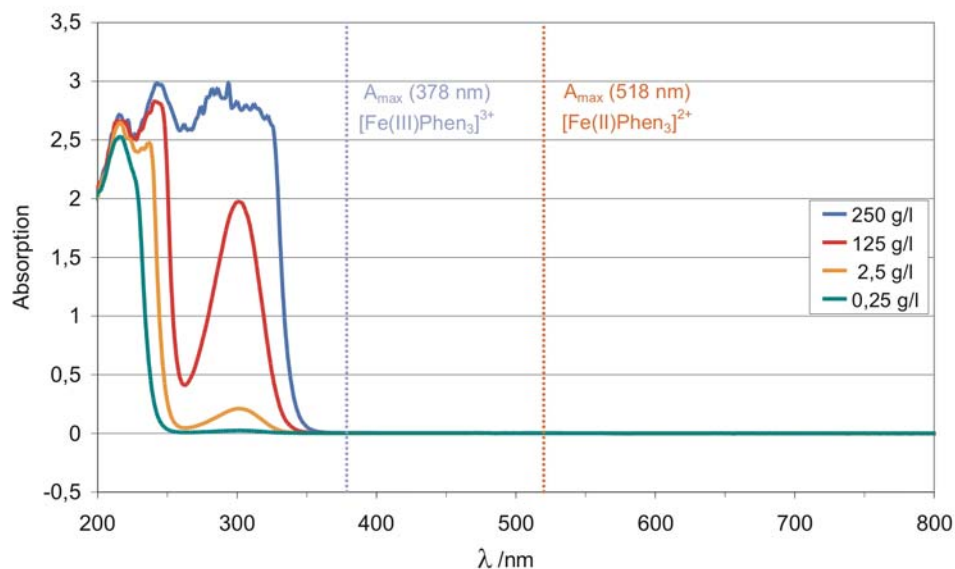


Abbildung 25: Absorptionsspektren unterschiedlich konzentrierter NaNO_3 -Lösungen, gemessen gegen Wasser als Referenz. Auch die Veränderung der Nitratkonzentrationen hat keinen Einfluss auf die Eisen-Phenanthrolinabsorptionen bei 378 nm (Fe^{3+}) und 518 nm (Fe^{2+}).

4.6. Kalibration der UV/VIS-Analytik

Zur Durchführung der quantitativen Analyse müssen zunächst Konzentrationsreihen von Fe^{2+} und Fe^{3+} in 250 g/l NaNO_3 erstellt werden, um die Extinktionskoeffizienten der Komplexe zu bestimmen. Abbildung 26 zeigt die Kalibrationsmessungen von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ und $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ in 250 g/l NaNO_3 + 0,01 M 1-10-Phenanthrolin in doppelt logarithmischer Auftragung. Beide Graphen besitzen eine lineare Steigung im

Bereich kleiner Konzentrationen, während im Bereich hoher Konzentrationen eine Sättigung in der Absorption bei $\log(A)=0,5$ ($A=3,1$) auftritt. Diese Sättigung wird durch die Limitierung des Spektrometers auf Absorptionswerte $< 2,5$ hervorgerufen. Aufgrund der Dicke, der verwendeten Küvette (10 mm), liegen die Absorptionen bei sehr hohen Konzentrationen dann außerhalb des Messbereichs.

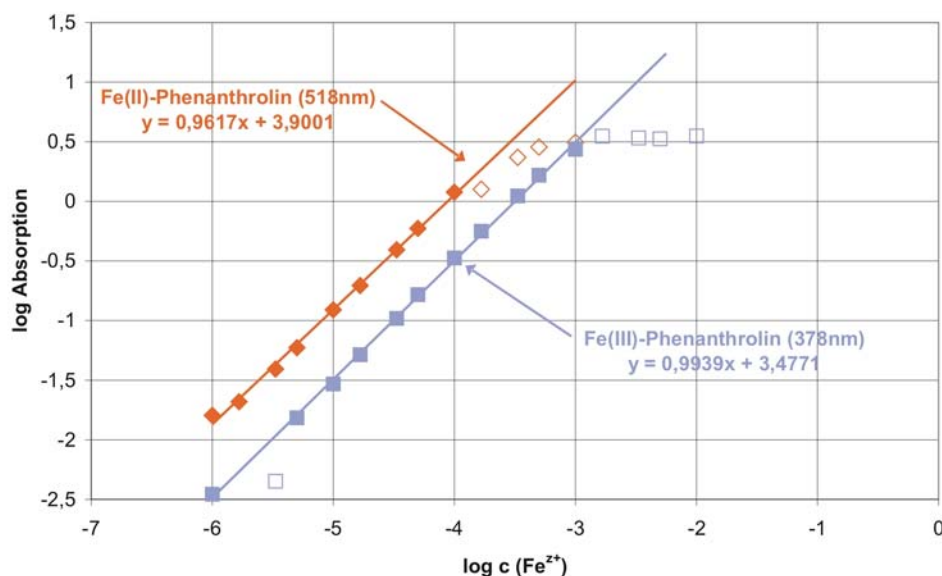


Abbildung 26: Kalibrationsgraph der Absorptionsmaxima beider Eisenkomplexe gegen die Konzentration in doppelt-logarithmischer Auftragung (Dicke der verwendeten Küvette: 10 mm). Nur die ausgefüllten Punkte wurden für die Kalibration verwendet. Bei hohen Konzentrationen ist eine Sättigung der Absorption zu beobachten, da hier das Lambert-Beersche-Gesetz nicht mehr gilt.

Beide Kalibrationsgeraden besitzen eine Steigung < 1 . Nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz (Gleichung (18)) sollte diese genau 1 betragen. Der Grund für diese Abweichung liegt in der Bildung von weiteren Komplexen in der Lösung, mit einer von $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ abweichenden Stöchiometrie. Diese Komplexe behindern aber nicht die weitere Analyse, da die hervorgerufene Abweichung von der Theorie bereits in der Kalibrationsmessung enthalten ist und so bei den nachfolgenden Berechnungen berücksichtigt wird. Die Extinktionskoeffizienten der beiden Spezies lassen sich aus dem Achsenabschnitt der Geradengleichungen bestimmen und betragen $k_{\text{Fe}^{2+}}(518 \text{ nm})=7945 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und $k_{\text{Fe}^{3+}}(378 \text{ nm})=3000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Wie bereits in Kapitel 4.5 erwähnt, beeinflusst der Fe^{2+} -Komplex durch seine sehr starke Absorption das Fe^{3+} -Signal deutlich. Abbildung 27 zeigt eine doppelt-logarithmische Auftragung der Absorption beider Komplexe bei der Wellenlänge des Maximums des jeweils anderen Komplexes.

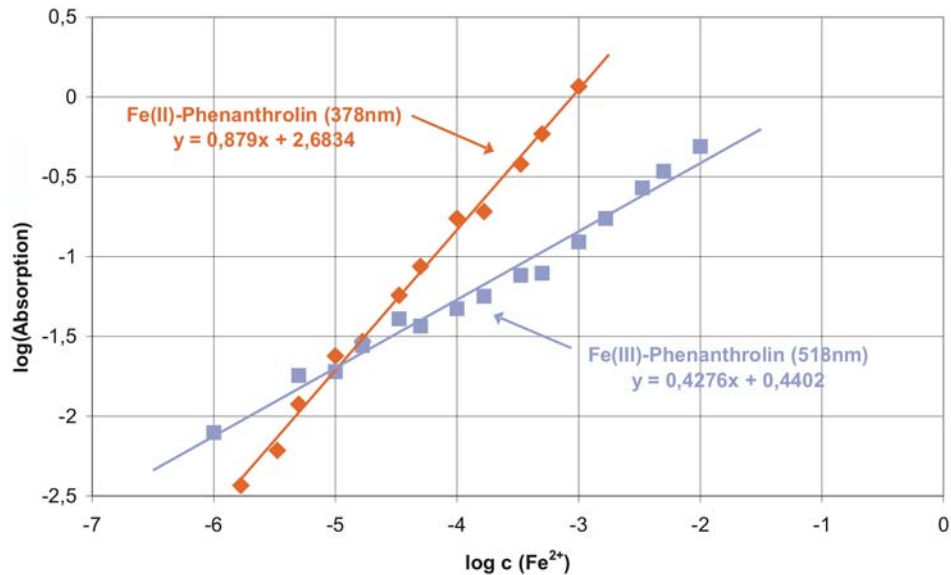


Abbildung 27: Doppelt-logarithmische Auftragung der Absorptionen beider Komplexe bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums des jeweils anderen Komplexes. Während die Absorption des Fe^{3+} -Komplexes bei 518 nm eher gering ist, absorbiert der Fe^{2+} -Komplex bei 378 nm sehr stark.

Der Extinktionskoeffizient des Fe^{3+} -Komplexes bei 518 nm ist mit $\epsilon_{\text{Fe}^{3+}}(518\text{nm})=2,755 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ wesentlich kleiner, als der Extinktionskoeffizient des Fe^{2+} -Komplexes bei dieser Wellenlänge ($\epsilon_{\text{Fe}^{2+}}(518 \text{ nm})=7945 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Die Beeinflussung des Fe^{2+} -Signals durch die Fe^{3+} -Absorption ist somit nur sehr gering und kann vernachlässigt werden.

Die Beeinflussung des Fe^{3+} -Signals durch die Fe^{2+} -Absorption ist hingegen sehr groß. Der Extinktionskoeffizient des Fe^{2+} -Komplexes bei 378 nm beträgt immerhin $\epsilon_{\text{Fe}^{2+}}(378 \text{ nm})=482 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, im Vergleich zu dem des Fe^{3+} -Komplexes von $\epsilon_{\text{Fe}^{3+}}(378 \text{ nm})=3000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Hier ist die Beeinflussung der Absorption nicht vernachlässigbar und muss rechnerisch korrigiert werden. Das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz gilt auch für eine Lösung mit mehreren Komponenten. Die Extinktionen der unterschiedlichen Komponenten bei einer Wellenlänge addieren sich dabei

zur gemessenen Gesamttextinktion. Mit Hilfe der Kalibrationsgerade aus Abbildung 27 kann daher der Anteil der Fe^{2+} -Absorption bei 378 nm vom Fe^{3+} -Signal subtrahiert werden.

4.7. Beispiel eines typischen Experiments

Abbildung 28 zeigt beispielhaft das Ergebnis eines typischen ECM-Experiments. Eisen wurde in 250 g/l NaNO_3 + 0,01 M 1-10-Phenanthrolin bei einer Stromdichte von etwa 60 A/cm^2 anodisch aufgelöst. Die Dauer des anodischen Pulses beträgt 5 s. Nach einer Verzögerung von ca. 1,5 s durch das Totvolumen von Schläuchen und Küvette wird im Spektrometer die Absorption der Produkte Fe^{2+} , Fe^{3+} und der Gasblasen registriert.

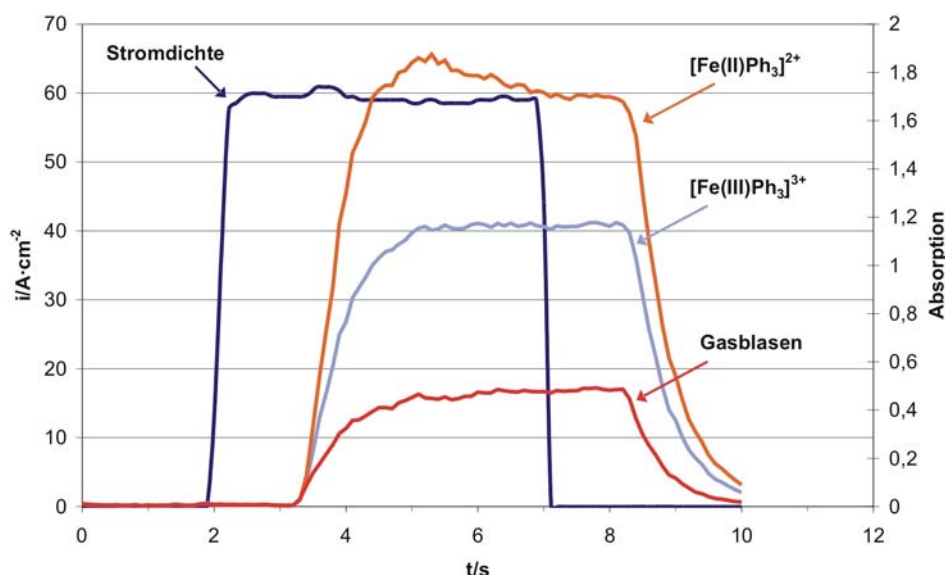


Abbildung 28: Typisches Experiment mit den gemessenen Größen: Stromdichte i (linke y-Achse), Absorptionen (rechte y-Achse); Fe^{2+} (518 nm), Fe^{3+} (378nm), Gasblasen (700nm). Dicke der verwendeten Küvette: 5 mm. dV/dt (Elektrolyt)=0,76 ml/s. Das Absorptionssignal im Spektrometer folgt dem Strompuls mit einer Verzögerung von ca. 1,5 s aufgrund des Totvolumens von Schlauchverbindung und Küvette.

Aus den erhaltenen Werten für Ladung und Absorptionen kann die Stromausbeute nach Gleichung (27) errechnet werden. Dafür werden zunächst die Absorptionenwerte der Produkte über die Pulszeit gemittelt. Es ergeben sich dann von $t_{\text{start}}=3,2 \text{ s}$ bis $t_{\text{ende}}=10,0 \text{ s}$:

$$\bar{A}_{\text{Fe}^{2+}}^{518\text{nm}} = 1,29 \text{ und } \bar{A}_{\text{Fe}^{3+}}^{378\text{nm}} = 0,838 \text{ sowie } \bar{A}_{\text{Gasblasen}}^{378\text{nm}} = 0,345$$

Zunächst muss das Untergrundsignal der Gasblasen von den Eisensignalen subtrahiert werden, um die reine Eisenabsorption zu erhalten:

$$\bar{A}_{\text{Fe}^{2+}}^{518\text{nm}} = 1,29 - 0,345 = 0,945 \text{ und } \bar{A}_{\text{Fe}^{3+}}^{378\text{nm}} = 0,838 - 0,345 = 0,493$$

Die erhaltenen Werte für die Eisenabsorptionen werden vor dem Errechnen der Konzentrationen verdoppelt, da für diese Messung eine 5 mm-Küvette verwendet wurde, aber die oben gezeigten Kalibrationsgeraden mit einer 10 mm-Küvette aufgenommen wurden. Logarithmiert ergibt sich dann:

$$\log(\bar{A}_{\text{Fe}^{2+}}^{518\text{nm}}) = \log(2 \cdot 0,945) = 0,276 \text{ und } \log(\bar{A}_{\text{Fe}^{3+}}^{378\text{nm}}) = \log(2 \cdot 0,493) = -0,006$$

Durch Einsetzen in die Kalibrationsgleichung aus Abbildung 26 erhält man den Logarithmus der Konzentration der Fe^{2+} -Ionen:

$$\log(c_{\text{Fe}^{2+}}) = \frac{0,276 - 3,9001}{0,9617} = -3,77$$

Als nächstes muss der Anteil des Fe^{2+} -Signals vom Fe^{3+} -Wert abgezogen werden. Dafür wird die Kalibrationsgleichung aus Abbildung 27 verwendet

$$\log(\bar{A}_{\text{Fe}^{3+}}^{378\text{nm}}) = \log(10^{-0,006} - 10^{-0,879 \cdot 3,77 + 2,6834}) = -0,12$$

$$\log(c_{\text{Fe}^{3+}}) = \frac{-0,12 - 3,4771}{0,9939} = -3,62$$

Durch Potenzieren lassen sich die Konzentrationen errechnen.

$$c_{\text{Fe}^{2+}} = 1,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ und } c_{\text{Fe}^{3+}} = 2,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Um die für die Eisenauflösung gebrauchte Ladung über das Faraday'sche Gesetz zu errechnen, müssen zunächst die Stoffmengen aus den Konzentrationen bestimmt werden. Hierfür wird der Elektrolytdurchsatz mit der Pulszeit, über die gemittelt wurde, multipliziert:

$$V_{\text{Elektrolyt}} = 0,76 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 6,8 \text{ s} = 5,17 \text{ ml}$$

Für die partiellen Ladungen ergibt sich dann:

$$Q_{\text{Fe}^{2+}} = nzF = cVzF = 5,17 \text{ ml} \cdot 1,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 2 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,17 \text{ C}$$

und

$$Q_{\text{Fe}^{3+}} = nzF = cVzF = 2,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 5,17 \text{ ml} \cdot 3 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,36 \text{ C}$$

Die Gesamtladung, bestimmt aus der Spektroskopie, ergibt sich damit

$$Q_{\text{spektroskopisch}} = 0,53 \text{ C}$$

Aus der Coulometrie ergibt sich eine gemessene Ladung von

$$Q_{\text{coulometrisch}} = 0,63 \text{ C}$$

Für die Stromausbeute nach Gleichung (27) ergibt sich somit:

$$\eta = \frac{Q_{\text{spektroskopisch}}}{Q_{\text{coulometrisch}}} = 83,6\%$$

Unter den verwendeten Bedingungen werden 83,26 % der geflossenen Ladung zur Eisenauflösung verwendet. Die verbleibenden 16,74 % stehen für andere anodische Prozesse, speziell die Sauerstoffentwicklung nach Gleichung (7), zur Verfügung. Eine genaue Diskussion der ablaufenden Prozesse folgt später im Diskussionsteil.

Aus den errechneten Stoffmengen lässt sich das Verhältnis von Fe^{3+} zu Fe^{2+} bestimmen:

$$\frac{n_{\text{Fe}^{3+}}}{n_{\text{Fe}^{2+}}} = \frac{2,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}}{1,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}} = 1,4$$

Es werden unter den gewählten Bedingungen 1,4 mal mehr Fe^{3+} -Ionen als Fe^{2+} -Ionen gebildet. Eine Interpretation dieses Ergebnisses erfolgt ebenfalls im Zusammenhang im Diskussionsteil in Kapitel 5.2.

5. Ergebnisse und Diskussion

In der Literatur wurde bisher für das ECM von Eisen grundsätzlich nur eine Auflösung als Fe^{2+} nach Gleichung (3) diskutiert [38, 39, 42]. Für NaCl-Elektrolyte erhält man für eine Fe^{2+} -Auflösung tatsächlich eine Stromausbeute von 100 %, da hier eine aktive Auflösung vorliegt. In NaNO_3 hingegen, einem passivierenden Elektrolyten, werden selbst bei hohen Stromdichten $> 20 \text{ A/cm}^2$ nur Stromausbeuten von etwa 66 % erreicht [38, 42, 45]. Führt man die Berechnung für eine Auflösung als Fe^{3+} durch, erhält man eine Stromausbeute von fast 100% für die Eisenauflösung. Setzt man eine gemischtvalente Auflösung voraus, liegt die reale Stromausbeute je nach Produktzusammensetzung zwischen 66 % – 100 %. Es wird deutlich, dass eine Auflösung als Fe^{3+} daher zumindest nicht komplett ausgeschlossen werden kann. Eine genaue Aussage über die wahre Stromausbeute, und damit über den Auflösungsmechanismus, lässt sich daher nur über eine Analyse der entstandenen Produkte treffen (siehe Kapitel 5.2). Bevor auf die Produktanalyse eingegangen wird, sollen hier noch einige weitere Experimente und Überlegungen zur Oberflächenstruktur des Eisens beim ECM in NaNO_3 betrachtet werden.

5.1. Grundlegendes Modell für Fe in NaNO_3

Abbildung 29 zeigt das unterschiedliche Verhalten des Eisens während eines potentiodynamischen Experiments unter ECM-Bedingungen in NaCl- und NaNO_3 -Elektrolyten.

Die Messung in NaCl zeigt einen linearen Anstieg des Stromes mit dem Potential von ca. 0,4 V an, aufgrund des dominierenden Elektrolytwiderstandes. Auch im Rücklauf folgt der Strom dem Potential linear und liegt dabei beinahe exakt über dem Hinlauf. Leichte Abweichungen vom linearen Verlauf sind auf Geometrieänderungen in der Zelle aufgrund der Eisenauflösung zurückzuführen. Hin- und Rücklauf lassen sich auf ein Potential von 0,4 V extrapolieren, was auf eine aktive Auflösung des Eisens schließen lässt.

Die Messung in NaNO_3 zeigt zunächst ein passives Verhalten der Eisenelektrode bei kleinen Potentialen. Erst bei Potentialen $> 3 \text{ V}$ steigt der Strom signifikant an und folgt

dem Potential linear. Auch hier verlaufen Hin- und Rücklauf beinahe identisch und lassen sich auf einen Wert von 2,8 V extrapolieren. Bei der Auflösung in NaNO_3 handelt es sich damit wohl um einen transpassiven Prozess, an dem eine Oxidschicht beteiligt ist, welche einen nahezu konstanten, stromdichteunabhängigen Potentialabfall von ca. 2 V verursacht. Ein Durchbruch der Oxidschicht, und damit eine Änderung des Auflösungsmechanismus, würde sich in einem plötzlichen Anstieg des Stroms bemerkbar machen. Auch ließen sich Hin- und Rücklauf dann nicht auf den gleichen Wert extrapolieren lassen. Die Oxidschicht muss folglich auch bei hohen Stromdichten noch vorhanden sein oder durch eine Schicht mit ähnlichen Eigenschaften ersetzt worden sein. Eine Auflösung des Eisens als Fe^{3+} , zumindest teilweise, ist unter diesen Umständen durchaus plausibel.

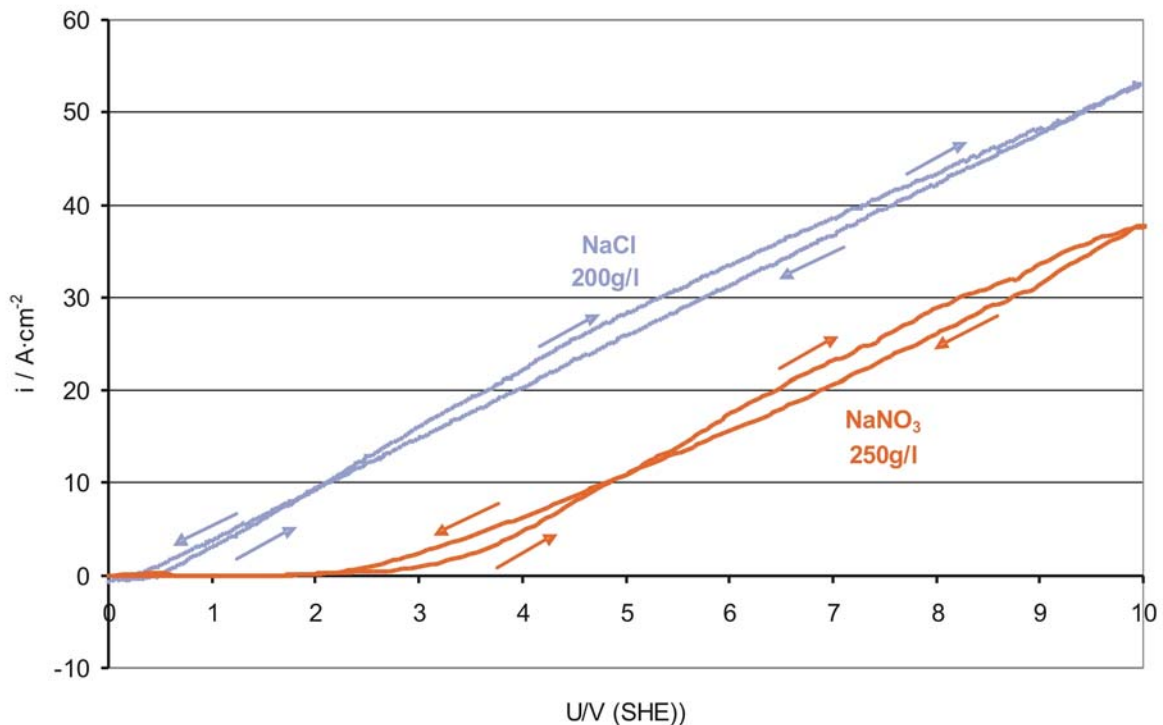


Abbildung 29: Cyclovoltammogramm von Eisen in 200 g/l NaCl (blaue Kurve) und in 250 g/l NaNO_3 (rote Kurve). Potentialbereich von 0 V bis 10 V, Vorschub: 0,5 V/s. Beide Kurven verlaufen linear mit dem Potential aufgrund des ohmschen Verlustes im Elektrolyten. Die blaue Kurve lässt sich auf einen Wert von ca. 0,4 V extrapolieren, was auf eine aktive Auflösung schließen lässt. Die rote Kurve dagegen lässt sich auf Werte von 2,5 V – 3 V extrapolieren, es handelt sich hier daher um eine (trans-) passive Auflösung.

Ein weiterer wichtiger Bestandteil eines adäquaten Modells ist die Produktakkumulation vor der Oberfläche. Abbildung 30 zeigt die Simulation eines Konzentrationsprofils der Ionen beim ECM von Eisen in NaNO_3 [87].

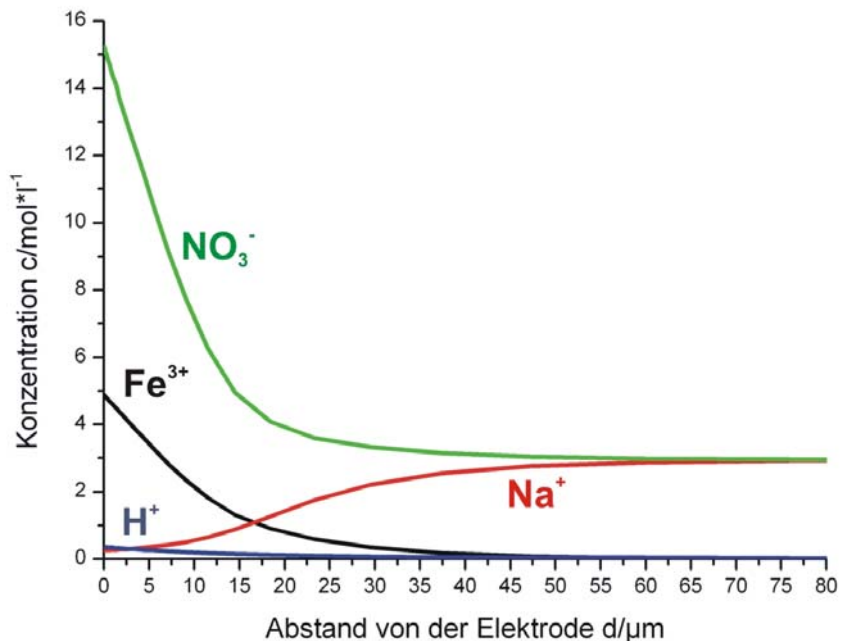


Abbildung 30: Simuliertes Konzentrationsprofil von Eisen in 250 g/l NaNO_3 an einer rotierenden Scheibenelektrode mit angenommener Fe^{3+} -Bildung, $i = 20 \text{ A/cm}^2$, $v = 1000 \text{ min}^{-1}$ [87]. Im Bereich $d < 15 \mu\text{m}$ liegt die Konzentration des Eisennitrates über der Sättigungskonzentration von ca. 2,3 mol/l. Aufgrund der hohen Protonenkonzentration liegt der pH-Wert im stark sauren Bereich. Aus elektrostatischen Gründen ist die Konzentration der Natriumionen vor der Anode kleiner, als im Bulk-Elektrolyten.

Direkt vor der Anodenoberfläche ($d < 15 \mu\text{m}$) liegt die Konzentration der Eisen- und der Nitrat-Ionen deutlich über der Sättigungskonzentration von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in Wasser ($c_{\text{sat}}(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) \approx 2,3 \text{ mol/l}$). Die Konzentration der Natriumionen ist in der Nähe der Elektrode deutlich kleiner als im Bulk-Elektrolyten, während die Protonenkonzentration vor der Anode bis auf 0,5 mol/l ansteigt. Dieser sehr niedrige pH-Wert wird durch die Sauerstoffentwicklung an der Anode nach Gleichung (7) hervorgerufen.

Der Elektrolyt besteht somit wenige Mikrometer vor der Anodenoberfläche aus einer stark sauren, hochkonzentrierten Eisennitratlösung, bzw. ausgefallenem Eisennitrat-

Salz. Je nach vorausgesetzter Auflösungsvalenz handelt es sich dabei um Eisen(II)- oder Eisen(III)nitrat.

Bei näherer Betrachtung der kristallinen Eisennitrate, wie auch anderer Nitrate der Übergangsmetalle, fallen zwei Besonderheiten auf. Zum einen enthalten diese Nitrate größere Mengen Kristallwasser (z.B. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), zum anderen schmelzen sie bei relativ niedrigen Temperaturen (z.B. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bei 47°C). Die Schmelzpunkte einiger Übergangsmetallnitrate sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Schmelzpunkte verschiedener Übergangsmetallnitrate [86]

Nitrat	Schmelztemperatur $T_m/^\circ\text{C}$
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60,5
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	47
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	26
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	37
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	56,7

Schmilzt man das feste, weißlich-violette Eisen(III)nitrat-Nonahydrat im Laborversuch bei 60°C auf und kühlt es anschließend wieder auf Raumtemperatur ab, erhält man eine zähflüssige, bräunliche Flüssigkeit. Es handelt sich hierbei um eine übersättigte Lösung des Eisen(III)nitrates in seinem Kristallwasser (Abbildung 31). Diese übersättigte Lösung ist in einem sauberen Gefäß über mehrere Wochen hinweg stabil und kristallisiert nicht aus.

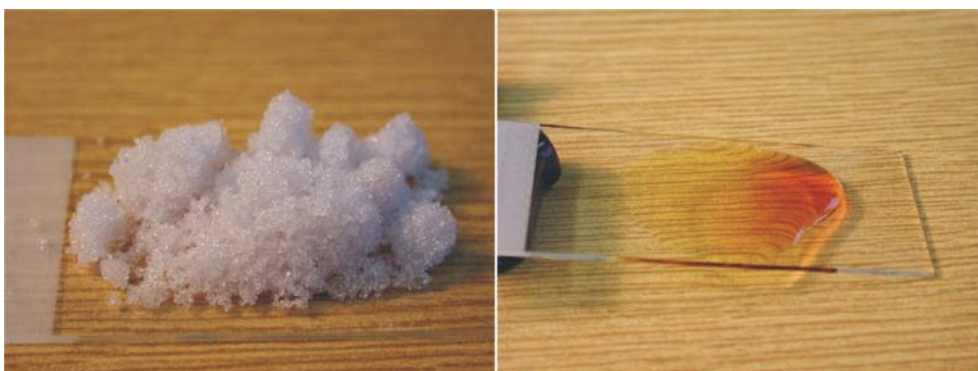


Abbildung 31: Zwei Modifikationen von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur [87]
Links: Kristallin
Rechts: Nach Aufschmelzen bei 50°C , flüssig, metastabil

Da die Rekristallisierung des Nitrates aus der metastabilen Lösung viel Zeit benötigt, ist nicht damit zu rechnen, dass es während des ECM-Prozesses vor der Anode zu einer Rekristallisierung kommt. Dafür sind die Verweilzeiten der Ionen vor der Elektrode ($\ll 1$ s) aufgrund der hohen Stromdichten und Elektrolytaustauschraten viel zu kurz. Außerdem erwärmt sich die Anodenoberfläche durch den hohen Stromfluss, was einer Rekristallisierung ebenfalls entgegenwirkt.

Die metastabilen Nitrat-Lösungen besitzen eine hohe Dichte von $\rho \approx 1,5$ g/mol, sind sehr gut wasserlöslich und stark gefärbt. Auf jedes in der Lösung vorhandene Ion kommen nur etwa zwei Wassermoleküle. Diese Phasen repräsentieren damit Systeme, die zwischen einer Lösung und einer echten Salzschnmelze einzuordnen sind. Da die wenigen vorhandenen Wassermoleküle fest an die Ionen gebunden sind, ist die Aktivität des freien Wassers in solchen Lösungen extrem gering, was die Unterdrückung der Sauerstoffentwicklung bei höheren Stromdichten während des ECM erklärt.

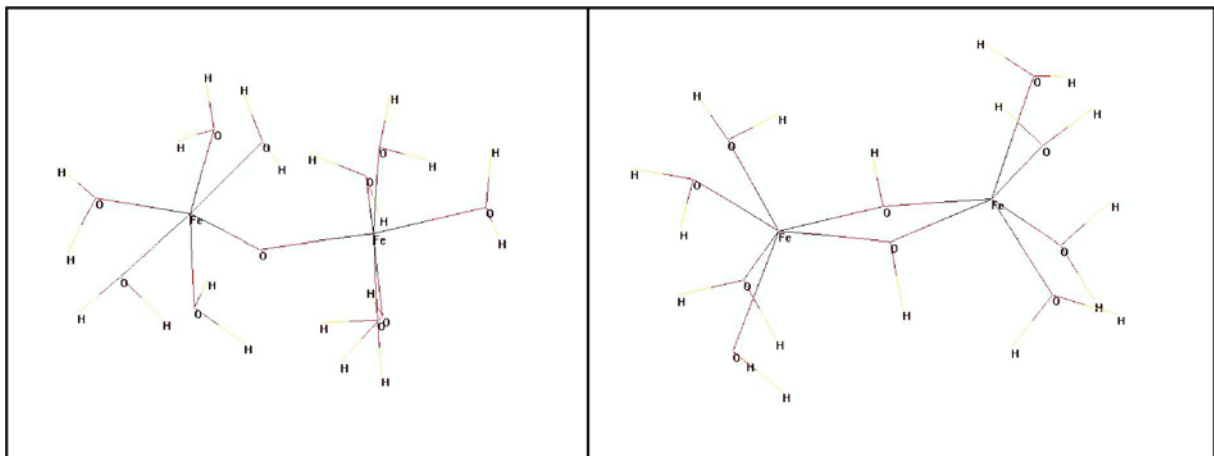


Abbildung 32: Struktur der Eisen-Nitrat-Wasserkomplexe, berechnet mit Molecular Modelling aus Ergebnissen von Raman- und Absorptionsmessungen [88]. Die Komplexe liegen als einfach oxo-verbrückte (links) und zweifach oxo-verbrückte Eisen-Wasser-Eisen-Komplexe (rechts) vor. Die Wassermoleküle können teilweise gegen Nitrationen ausgetauscht werden.

Die Komplexe aus Eisen-, Nitrationen und Wasser, die sich unter diesen Bedingungen bilden, wurden von Bettermann [88] mit Hilfe der Raman- und der Absorptionsspektroskopie untersucht. Die Struktur der Komplexe wurde über Molecu-

lar Modelling Methoden berechnet und ist in Abbildung 32 dargestellt. Die Komplexe können als einfach sowie zweifach oxo-verbrückte Eisen-Wasser-Komplexe vorliegen. Die Wassermoleküle können teilweise auch durch Nitrationen ausgetauscht werden. Auch in stark verdünnten Lösungen zeigen die Absorptionsmessungen, dass die Eisennitrate ebenfalls fast ausschließlich als Dimer vorliegen.

Unter diesen Bedingungen ist eine Betrachtung der Leitfähigkeit dieser konzentrierten übersättigten Lösungen durch klassische Beschreibungen, wie z.B. nach dem Gesetz von Stokes, als Bewegung einer festen Kugel in einem homogenen Medium, nicht möglich. Die Bewegung sollte sich viel mehr der Ionenbewegung in Salzkristallen annähern, die durch einen Hopping-Mechanismus beschrieben wird. Dieser Mechanismus führt zu einer nicht-linearen Leitfähigkeit der Lösung. Unter ECM-Bedingungen kann die Kombination von schlecht leitenden, übersättigten Lösungen und hohen Stromdichten zu großen Feldstärken in dem wenige μm dicken Polierfilm führen. Fällt eine Spannung von 1 V in einem 10 μm dicken Polierfilm ab, hat dies bereits eine elektrische Feldstärke von 10^4 V/cm zur Folge, daher muss die Leitfähigkeit bzw. ihre Änderung mit der Feldstärke, unter diesen Umständen gesondert untersucht werden.

Um die Leitfähigkeit der übersättigten Lösungen unter dem Einfluss hoher Feldstärken zu messen, wurden Experimente von S. Heiroth [89] durchgeführt. Verwendet wurde dazu eine spezielle Dünnschichtzelle ($d = 180\mu\text{m}$) mit platinieren Elektroden. Um eine elektrolytische Zersetzung der Lösung zu vermeiden, werden sehr kurze Spannungspulse von 2 μs verwendet. Abbildung 33 zeigt beispielhaft das Verhalten von geschmolzenem Eisen(III)nonahydrat unter hohen Feldstärken.

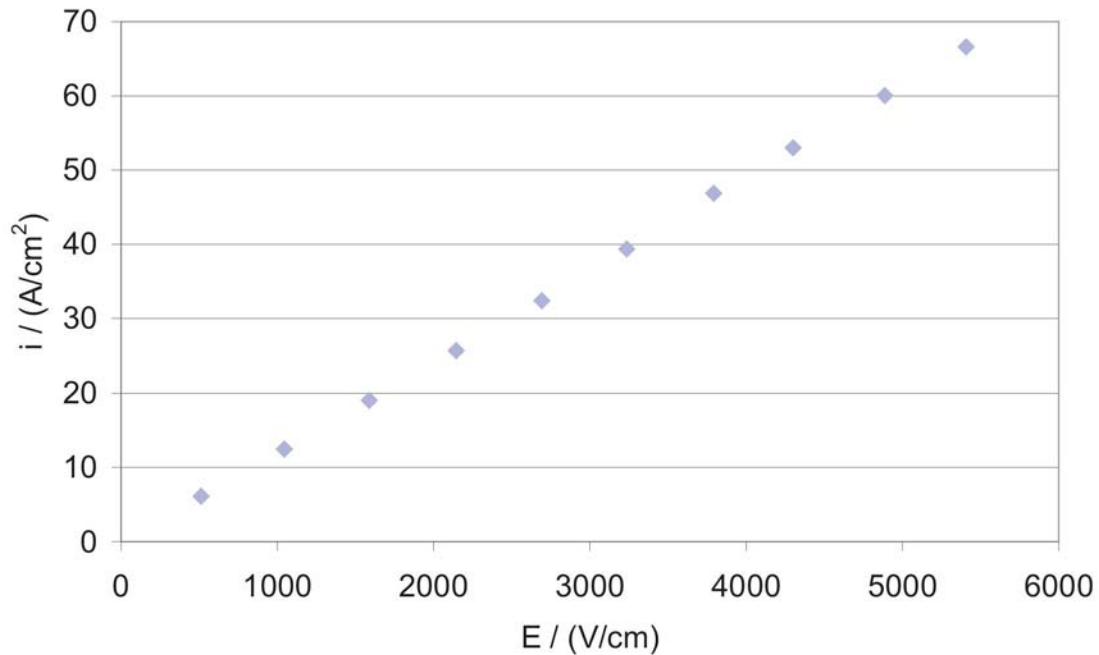


Abbildung 33: Lineare Abhängigkeit der Stromstärke i von der Feldstärke E (bzw. dem Potential U) in geschmolzenem Eisen(III)nitrat-Nonahydrat, nach S. Heiroth [89]. Die übersättigte Lösung zeigt überraschenderweise ein ohmsches Verhalten, eine Feldstärkeabhängigkeit liegt nicht vor. Für die Messung wurden sehr kurze Spannungspulse von $2 \mu\text{s}$ verwendet, um eine Elektrolyse der Lösung zu vermeiden.

Überraschenderweise zeigt die übersättigte Lösung eine lineare Abhängigkeit der Stromdichte vom Potential, unabhängig von der anliegenden Feldstärke. Auch verdünnte Lösungen von Eisen(III)nitrat-Nonahydrat zeigen ein solches Verhalten. Der Mechanismus der Ionenbewegung in den übersättigten Lösungen ist somit im untersuchten Bereich unabhängig von der anliegenden Feldstärke. Der übersättigte Polierfilm kann daher unter ECM-Bedingungen als einfacher ohmscher Widerstand betrachtet werden.

Abbildung 34 fasst die wesentlichen Bestandteile eines ersten Modells für die Oberflächenstruktur an einer Eisenelektrode unter ECM-Bedingungen in NaNO_3 -Elektrolyten zusammen: Auf der Eisenoberfläche befindet sich ein dünner Oxidfilm, der auch bei großen Stromdichten noch vorhanden ist, aber seine Struktur mit der Stromdichte verändern kann. Auf dem Oxidfilm befindet sich ein viskoser Film aus übersättigten Eisennitrat. In der übersättigten Lösung sind die Wassermoleküle

fest an die Ionen gebunden, so dass die Wasseraktivität sehr klein ist. Trotz der ungewöhnlichen Stöchiometrie und Struktur der Lösung, ist sie ein ohmscher Leiter.

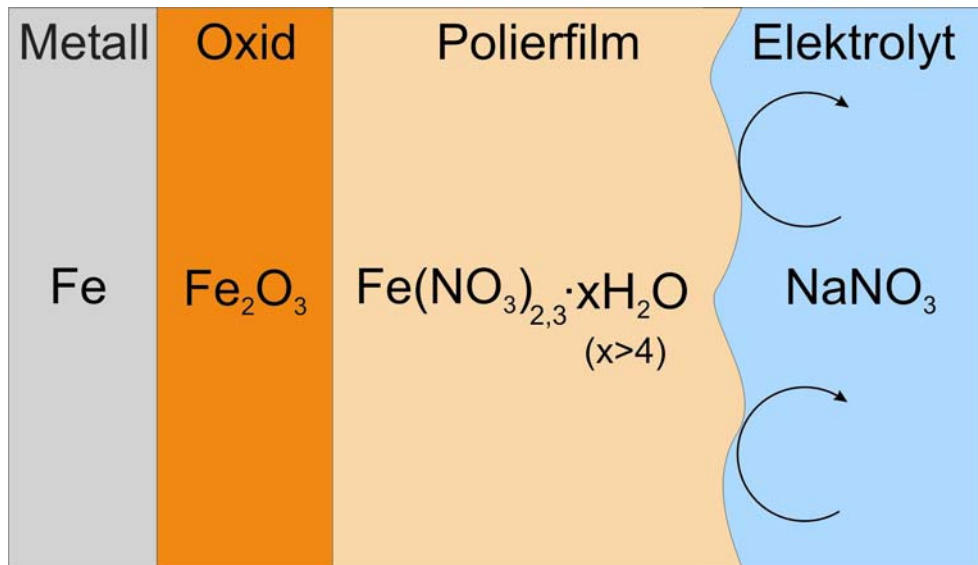


Abbildung 34: Schematisches Modell der Oberflächenstruktur von Fe unter ECM-Bedingungen in NaNO₃-Elektrolyten. Auf der Metalloberfläche befinden sich ein dünner Oxidfilm und ein Film aus übersättigtem Eisennitrat, in dem ein starker Wassermangel herrscht, so dass die Sauerstoffentwicklung unterdrückt wird.

5.2. ECM unter stationären DC-Bedingungen

Nachdem oben bereits ein erstes Modell für die Struktur der Eisenoberfläche unter ECM-Bedingungen in NaNO₃ vorgestellt wurde, soll dieses nun durch quantitative Ergebnisse verifiziert werden. Um die Eisenauflösung unter stationären Bedingungen untersuchen zu können, werden potentiostatische Pulse mit einer Dauer von $t_{\text{puls}} = 5\text{ s}$ und Potentialen im Bereich von $2\text{ V} \leq U_{\text{puls}} \leq 40\text{ V}$ verwendet. Die resultierenden Stromdichten liegen im Bereich von $3\text{ A/cm}^2 \leq i \leq 78\text{ A/cm}^2$. Für jeden Puls wird mit der Kapillare ein neuer Ort auf der Probe adressiert, um eine Beeinflussung der Ergebnisse durch vorausgegangene Messungen auszuschließen. Abbildung 35 zeigt die Stromausbeute in Abhängigkeit von der angelegten Stromdichte. Die Berechnung der Stromausbeute erfolgt so, wie in Kapitel 4.7 beschrieben.

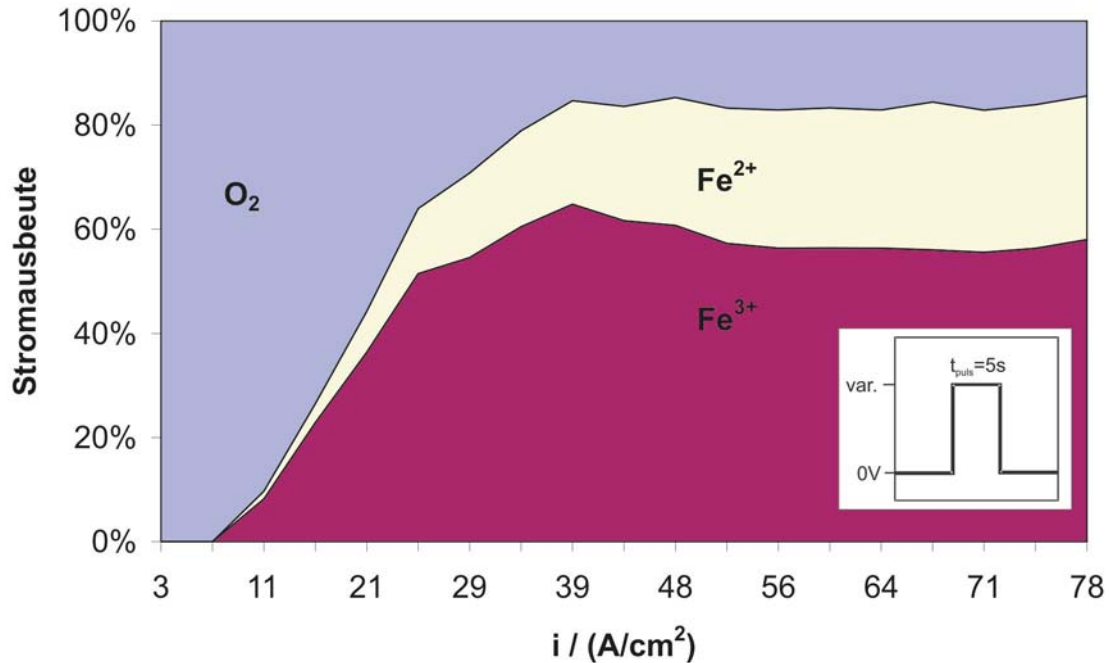


Abbildung 35: Stromausbeute potentiostatischer ECM-Pulse auf Eisen in 250 g/l NaNO_3 . Bei kleinen Stromdichten, bei $i < 10 \text{ A/cm}^2$, entsteht fast ausschließlich Sauerstoff. Im Bereich von $10 - 35 \text{ A/cm}^2$ steigt die Stromausbeute für die Eisenauflösung an, es bildet sich dabei zunächst hauptsächlich Fe^{3+} , ab 25 A/cm^2 setzt auch die Fe^{2+} -Bildung ein. Bei hohen Stromdichten $> 40 \text{ A/cm}^2$ bleiben die Stromausbeute und die Produktzusammensetzung unabhängig von der Stromdichte konstant (ca. 85 %).

Die Abhängigkeit der Stromausbeute lässt sich in drei Bereiche aufgliedern. Bei kleinen Stromdichten $i < 10 \text{ A/cm}^2$ wird beinahe ausschließlich Sauerstoff gebildet, die Stromausbeute für die Eisenauflösung ist fast Null. Es folgt im Bereich mittlerer Stromdichten, $10 \leq i \leq 40 \text{ A/cm}^2$, mit einem Anstieg der Stromausbeute bis auf 85 %. Bei hohen Stromdichten, $i > 40 \text{ A/cm}^2$, bleibt die Stromausbeute, unabhängig von der Stromdichte, konstant bei Werten von 85 %.

Die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Stromdichte lässt sich gut mit dem in Kapitel 5.1 vorgestellten Modell erklären. Bei kleinen Stromdichten bildet sich der übersättigte Polierfilm aus übersättigtem Eisennitrat noch nicht aus, so dass auf der Oxidschicht nur Sauerstoff entwickelt wird. Mit der Sauerstoffentwicklung geht eine starke Ansäuerung des Elektrolyten einher. Es folgt ein Bereich mit steigender Stromausbeute, in dem sich die Polierschicht langsam ausbildet. Der Übergang erfolgt nicht sehr scharf, da die übersättigte Schicht durch den schnell fließenden Elektrolyten ständig abgewaschen wird. Durch die Ausbildung des Polierfilms wird

die Sauerstoffentwicklung aufgrund des resultierenden Wassermangels an der Anode mehr und mehr unterdrückt. Im stationären Bereich bei hohen Stromdichten $i > 40 \text{ A/cm}^2$ ist die Polierschicht vollständig ausgebildet und die Sauerstoffentwicklung größtenteils unterdrückt.

Diese Ergebnisse passen zu Messungen in der Literatur, z.B. von Haisch [38]. Dort wurde Armco-Eisen in 400 g/l NaNO_3 in einem Strömungskanal gemessen und die Stromausbeute über Gewichtsverlustmessungen für eine Auflösung als Fe^{2+} bestimmt.

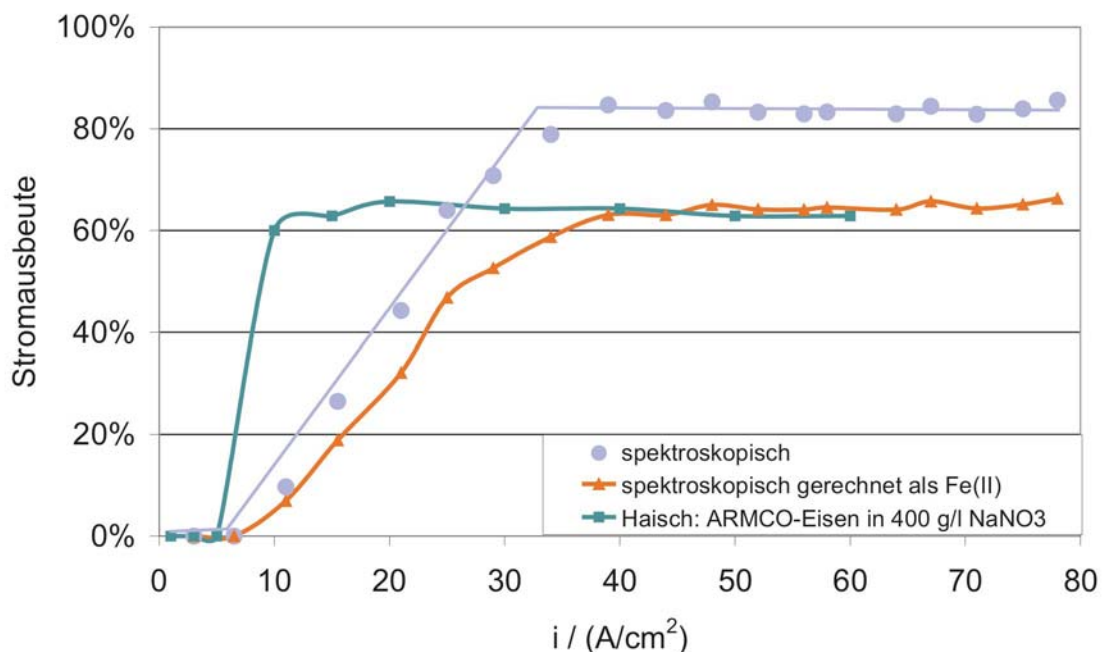


Abbildung 36: Vergleich der ermittelten Stromausbeuten aus Abbildung 35 mit den Ergebnissen von Haisch [38] an ARMCO-Eisen in 400 g/l NaNO_3 . Die blaue Linie sind die in der Mikro-zelle spektroskopisch bestimmten Gesamtstromausbeuten mit Fe^{2+} und Fe^{3+} . Die rote Linie ist die Stromausbeute aus den spektroskopischen Ergebnissen, wenn man die Berechnungen für eine ausschließliche Fe^{2+} -Bildung durchführt. Die grüne Linie sind die Ergebnisse von Haisch, die über Gewichtsverlustmessungen bestimmt wurden und ebenfalls für eine Auflösung als Fe^{2+} gerechnet sind. In beiden Fällen erhält man bei einer Rechnung mit Fe^{2+} eine Stromausbeute von etwa 64 %, während die tatsächliche Ausbeute unter Berücksichtigung der Fe^{3+} -Bildung höher liegt. Die Ergebnisse in der Mikro-zelle sind somit klar mit makroskopischen Ergebnissen im Strömungskanal zu vergleichen. Die Abweichungen im Bereich von $5 - 30 \text{ A/cm}^2$ werden durch die unterschiedlichen NaNO_3 -Konzentrationen sowie die unterschiedlichen Strömungsbedingungen in beiden Apparaturen hervorgerufen.

Abbildung 36 zeigt die ermittelten Stromausbeuten aus Abbildung 35 im Vergleich mit den Messungen in [38]. Um eine direkte Vergleichbarkeit zu ermöglichen, wurden die Ergebnisse aus Abbildung 35 zusätzlich für eine ausschließliche Fe^{2+} -Bildung umgerechnet.

Die in der Mikrozelle mit UV/VIS bestimmten Stromdichten sinken bei einer Rechnung mit reiner Fe^{2+} -Bildung von 85 % auf 64 %. Dieser Wert ist genau gleich dem Wert in [38], der ebenfalls für eine reine Fe^{2+} -Bildung berechnet wurde. Die einzige Abweichung liegt in dem schnelleren Ansteigen der Werte in [38] bei kleineren Stromdichten. Dies ist auf zwei Ursachen zurückzuführen: Zum einen wurde in [38] mit einer wesentlich höheren NaNO_3 -Konzentration gemessen (400 g/l im Vergleich zu 250 g/l), zum anderen sind die Strömungsverhältnisse in beiden Apparaturen stark unterschiedlich. Entscheidend ist, dass die gleiche Stromausbeute im stationären Bereich hoher Stromdichten erhalten wird. Die in dem neuen Mikrozellenaufbau gemessenen Werte, sind damit voll mit den makroskopischen Ergebnissen im Strömungskanal vergleichbar. Darüber hinaus wird die Fe^{3+} -Bildung berücksichtigt, so dass damit eine korrekte Stromausbeute, und somit ein detaillierteres Bild der beteiligten Prozesse erhalten wird.

In Abbildung 37 ist die Stromausbeute der Messungen aus Abbildung 35, im Vergleich mit dem Quotienten der Stoffmengen $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+})$ aus gebildetem Fe^{3+} und Fe^{2+} , gegen die Stromdichte aufgetragen.

Im Bereich kleiner Stromdichten und Stromausbeuten liegt der Quotient der Stoffmengen bei $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+}) \approx 4$, es werden hauptsächlich Fe^{3+} -Ionen gebildet. Mit ansteigender Stromdichte nimmt auch die Stromausbeute zu, das Stoffmengenverhältnis hingegen sinkt. Es werden relativ zu den Fe^{3+} -Ionen immer mehr Fe^{2+} -Ionen gebildet. Im Bereich hoher Stromdichten bleibt der Quotient unabhängig von der Stromdichte konstant bei einem Wert von $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+}) \approx 1,5$. Es werden damit drei Fe^{3+} -Ionen pro zwei Fe^{2+} -Ionen gebildet.

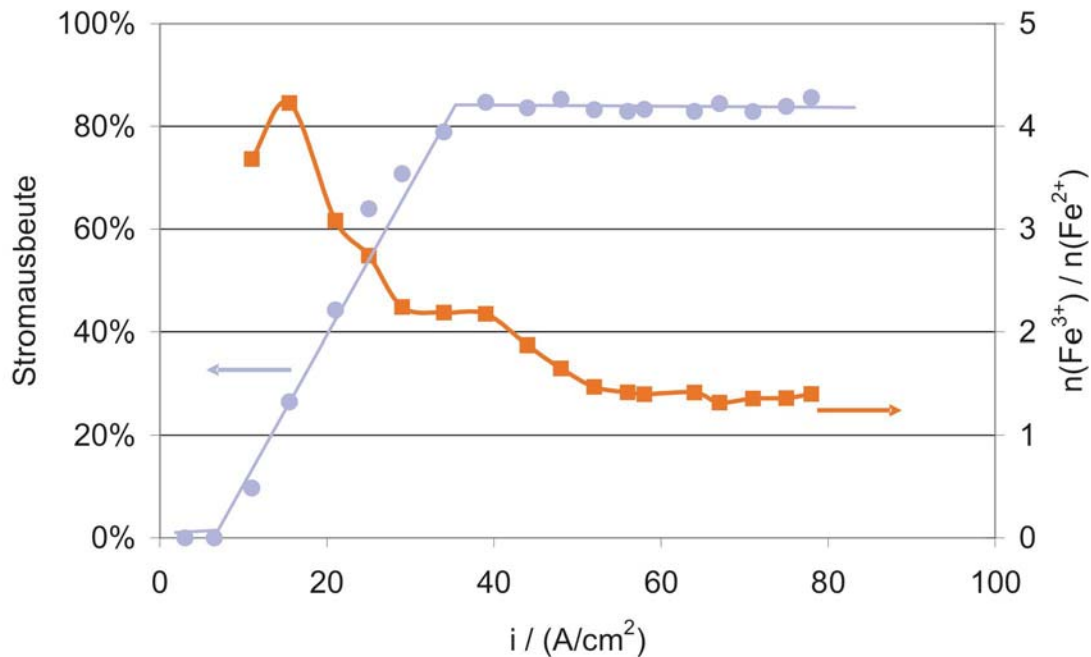


Abbildung 37: Stromausbeute und Verhältnis der Stoffmengen von gebildetem Fe^{3+} zu Fe^{2+} der Messungen aus Abbildung 35, aufgetragen gegen die Stromdichte. Im Bereich kleiner Stromdichten und Stromausbeuten wird zunächst viel mehr Fe^{3+} als Fe^{2+} gebildet ($n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+}) \approx 4$). Das Stoffmengenverhältnis nähert sich mit steigender Stromdichte und Stromausbeute immer mehr dem Wert 1,5 an. Dies weist auf eine starke Änderung der Filmstruktur an der Eisenelektrode und des Auflösungsmechanismus hin.

Die Zusammensetzung der Produkte lässt Rückschlüsse auf die Oberflächenstruktur der Anodenoberfläche zu. Bei kleinen Stromdichten wird hauptsächlich Fe^{3+} gebildet, daraus lässt sich schließen, dass die Anode unter diesen Bedingungen mit einem Fe_2O_3 -Film bedeckt ist, durch den sich das Eisen als Fe^{3+} auflöst. Mit steigenden Stromdichten nimmt der Fe^{2+} -Anteil immer stärker zu, folglich muss mehr Fe^{2+} in den Oberflächenfilmen vorhanden sein. Das Produktverhältnis von $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+}) \approx 1,5$ liegt zwischen dem Stoffmengenverhältnis von Fe^{3+} zu Fe^{2+} im Fe_3O_4 von 2,0 und FeO , indem nur Fe^{2+} vorkommt, der Stoffmengenquotient daher gegen Null geht.

Betrachtet man das Verhältnis von Eisen zu Sauerstoff in den unterschiedlichen Eisenoxiden, so erhält man für Fe_2O_3 ein Verhältnis von $\text{Fe}:\text{O} = 1:1,5$, was zwei formalen Formeleinheiten $\text{FeO}_{1,5}$ entspricht. Fe_3O_4 setzt sich aus $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ zusammen, das Verhältnis $\text{Fe}:\text{O}$ beträgt hier 1,33. Im FeO beträgt das Verhältnis entsprechend $\text{Fe}:\text{O} = 1$. Aus dem Produktverhältnis von $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+}) \approx 1,5$ lässt

sich ebenfalls eine formale Stöchiometrie für ein Oxid berechnen. Es entstehen $1,5 \text{ Fe}^{3+}$ pro Fe^{2+} , das Oxid besteht daher aus $1,5 \cdot \text{FeO}_{1,5} + \text{FeO}$. Man erhält damit eine formale Stöchiometrie von $\text{FeO}_{1,3}$. Das Verhältnis von Eisen zu Sauerstoff in diesem ECM-Oxid liegt damit knapp unter dem Wert für Fe_3O_4 (1,33) und deutlich über dem Wert für FeO (1,0). Es lässt sich daraus folgern, dass die Oxidschicht auf der Oberfläche bei hohen Stromdichten ihre Zusammensetzung von Fe_2O_3 zu einer Zusammensetzung nahe Fe_3O_4 mit etwas erhöhtem Fe^{2+} -Anteil ändert.

Verantwortlich dafür kann der Wassermangel in dem übersättigten Film aus Eisennitrat auf der Oberfläche sein. Ist der Polierfilm ausgebildet, steht an der Anodenoberfläche praktisch kein freies Wasser mehr zur Verfügung. Das Oxid, das aufgrund des sauren pH-Wertes ständig korrodiert, wird nachgebildet. Für die Bildung von Fe_2O_3 sind nach Gleichung (14) zwei Fe^{3+} und drei Wassermoleküle nötig. Wird anstatt Fe_2O_3 aber Fe_3O_4 gebildet, so sinkt der Quotient O:Fe von 2:3 auf 3:4. Es kann also mit weniger Sauerstoff mehr Eisen gebunden werden.

Ein weiterer Grund für die Fe^{2+} -Zunahme in den Oberflächenfilmen kann eine Dotierung des Fe_2O_3 -Films mit Fe^{2+} unter den großen anodischen Stromdichten sein. Die folgende Abschätzung soll dies verdeutlichen:

Die Oberflächenatomdichte einer polykristallinen Eisenelektrode liegt bei etwa $1,5 \cdot 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$. Dies entspricht einer Ladung (für $n = 3$) von $0,72 \text{ mC/cm}^2$. Eine Ladung von $0,72 \text{ mC/cm}^2$ fließt bei einer Stromdichte von beispielsweise 40 A/cm^2 in einer Zeit von ca. $0,18 \cdot 10^{-4} \text{ s}$. Die Verweilzeit der Atome auf ihren Gitterplätzen beträgt damit bereits deutlich unter einer ms.

Die Fluktuation der Atome auf ihren Positionen ist so groß, dass vermehrt auch Fe^{2+} an Fe^{3+} -Positionen eingebaut wird und sich damit die Zusammensetzung der Oxidschicht ändert. Das Maximum des Fe^{2+} -Gehalts ist bei großen Stromdichten mit einem Verhältnis von zwei Fe^{2+} zu drei Fe^{3+} gegeben. Eine weitere Steigerung des Fe^{2+} -Anteils findet ab ca. 50 A/cm^2 auch bei steigenden Stromdichten nicht mehr statt. Offensichtlich hat das Oxid jetzt ein Maximum der Ionenleitfähigkeit erreicht.

Das Modell für die Oberflächenstruktur unter ECM Bedingungen wird durch die Messungen im Wesentlichen bestätigt (Abbildung 38). Allerdings muss in Abhängigkeit von der Stromdichte ein Fe^{2+} -Gradient im Oxid berücksichtigt werden.

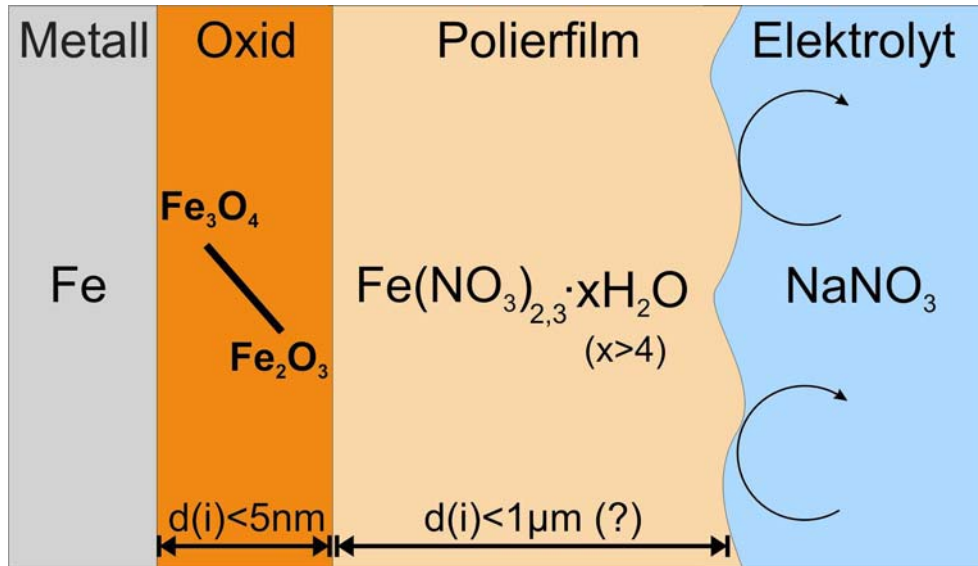


Abbildung 38: Schematisches Modell der Eisenoberfläche beim ECM in NaNO_3 unter Berücksichtigung der neuen Ergebnisse bzgl. der Produktzusammensetzung. Grundsätzlich wird das bereits entwickelte Modell bestätigt, zusätzlich muss jedoch ein Fe^{2+} -Gradient in der Oxidschicht berücksichtigt werden. Die Dicke von Oxid und Polierfilm sind abhängig von der Stromdichte. Bei kleinen Stromdichten existiert noch kein Polierfilm, bei mittleren Stromdichten bildet er sich langsam aus, wird aber kontinuierlich vom Elektrolytstrom abgewaschen. Erst bei großen Stromdichten stellen sich stationäre Bedingungen ein, der Polierfilm ist vollständig aufgebaut.

In Abbildung 39 sind die Änderungen der wichtigsten Parameter während des DC-ECMs in Abhängigkeit von der Stromdichte dargestellt. Bei kleinen Stromdichten wird fast ausschließlich Sauerstoff gebildet. Mit der Ausbildung des Polierfilms bei mittleren Stromdichten $10 \text{ A/cm}^2 < i < 30 \text{ A/cm}^2$ wird die Sauerstoffentwicklung unterdrückt und die Eisenauflösung nimmt zu. Die Oxidschicht auf der Anode ändert durch den Wassermangel im übersättigten Polierfilm ihre Stöchiometrie von Fe_3O_3 zu einer Zusammensetzung nahe Fe_3O_4 . Gleichzeitig nimmt die Fe^{2+} -Bildung deutlich zu. Bei hohen Stromdichten werden stationäre Bedingungen erreicht. Stromausbeute und Produktzusammensetzung bleiben unabhängig von i konstant.

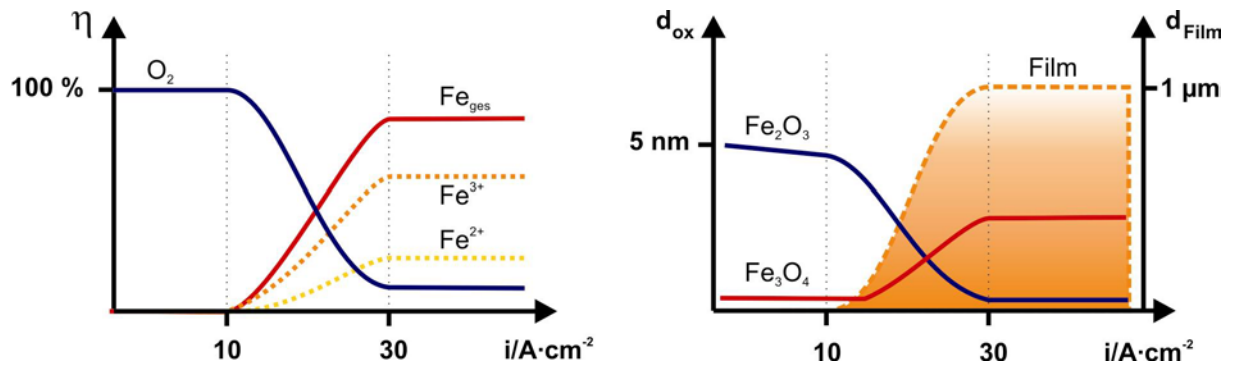


Abbildung 39: Qualitative Darstellung der Stromausbeute (links) und der Schichtdicken (rechts) in Abhängigkeit der Stromdichte beim DC-ECM. Bei kleinen Stromdichten wird hauptsächlich Sauerstoff gebildet. Durch den Aufbau des Polierfilms zwischen 10 und 30 A/cm^2 wird die Sauerstoffentwicklung unterdrückt und die Eisenauflösung nimmt zu. Die Oxidschicht auf der Anode ändert ihre Zusammensetzung von Fe_2O_3 zu einer Stöchiometrie nahe Fe_3O_4 . Bei hohen Stromdichten $> 30 A/cm^2$ werden stationäre Bedingungen erreicht.

5.3. ECM Einzelpulsexperimente

5.3.1. Einzelpulse in 250 g/l NaNO₃

Um die Änderung der Oberflächenstruktur während eines ECM-Pulses zeitlich verfolgen zu können, wurden einzelne ECM-Pulse von 33 A/cm² mit unterschiedlicher Länge von 10-5000 ms verwendet. Die mittlere Produktzusammensetzung der einzelnen Pulse wurde analysiert und gegen die Pulszeit aufgetragen. Es kann so eine Quasizeitauflösung der Prozesse während eines Pulses erhalten werden.

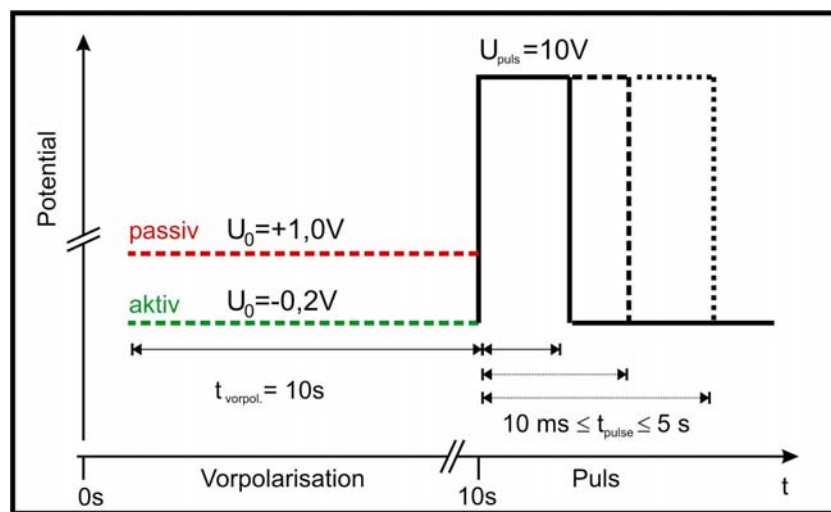


Abbildung 40: Für die Einzelpulse verwendetes Pulsprogramm. Die Anode wurde vor dem ECM-Puls für 10 s entweder bei einem aktiven ($U_0 = -0,2$ V) oder passiven ($U_0 = 1,0$ V) Potential vorpolarisiert. Es wurden einzelne Pulse mit $10 \text{ ms} \leq t_{\text{puls}} \leq 5000 \text{ ms}$ und einer Stromdichte von $i = 33 \text{ A/cm}^2$ verwendet.

Um den Einfluss der vor dem ECM vorhandenen Oberflächenstruktur zu untersuchen, wurde die Probe vor dem Experiment für 10 s entweder aktiv bei $U_0 = -0,2$ V oder passiv bei $U_0 = +1,0$ V vorpolarisiert. Durch die Vorpolarisation wird eine definierte Oberflächenbeschaffenheit sichergestellt. Abbildung 40 zeigt das verwendete Pulsprogramm.

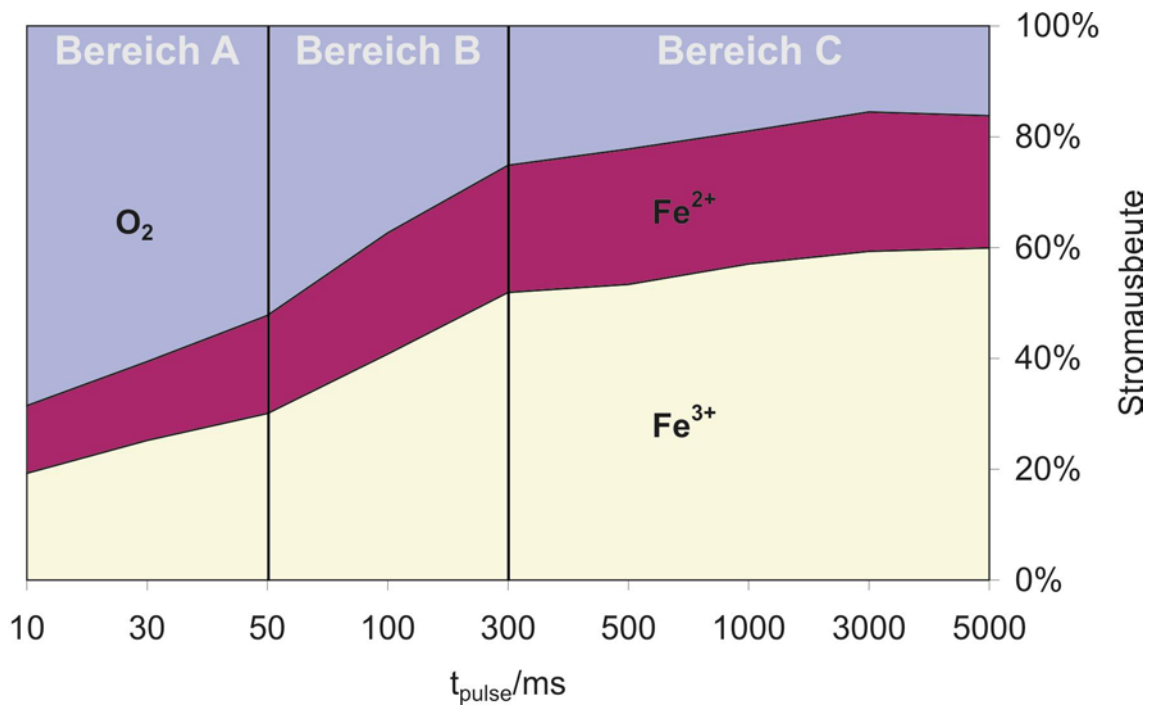


Abbildung 41: Mittlere Stromausbeute potentiostatischer ECM-Einzelpulse unterschiedlicher Dauer auf Eisen bei aktiver Vorpolarisation für 10 s bei $U_0 = -0,2$ V ($U_{\text{puls}} = 10$ V, $i = 33$ A/cm²). Bei kurzen Pulsen (Bereich A) entsteht zu über 50 % Sauerstoff. Im Bereich B, mittlere Pulsdauern, steigt die Stromausbeute deutlich an, der Polierfilm wird aufgebaut. Im Bereich C, Pulsdauer >300 ms, bleiben Stromausbeute und Produktzusammensetzung etwa konstant, die Polierschicht ist vollständig aufgebaut.

Abbildung 41 zeigt die mittlere Stromausbeute potentiostatischer Einzelpulse mit $i = 33$ A/cm² auf Eisen in 250 g/l NaNO₃ für eine aktive Vorpolarisation für 10s bei $U_0 = -0,2$ V. Im Bereich A, bei kurzen Pulsen, liegt die Stromausbeute für die Eisenauflösung bei etwa 40 %, der größte Teil der Ladung wird für die Sauerstoffentwicklung verwendet. Trotz der aktiven Vorpolarisation der Probe, wird bereits bei sehr kurzen Pulsen von 10 ms neben Fe^{2+} auch Fe^{3+} gebildet. Im Bereich B, bei mittleren Puls-längen, steigt die Stromausbeute stark von 50 % auf 80% an, die Sauerstoffentwicklung sinkt im Gegenzug. Der Anstieg der Stromausbeute geht hauptsächlich auf eine Zunahme der Fe^{3+} -Bildung zurück, der relative Anteil der Fe^{2+} -Entwicklung steigt nur leicht. Im Bereich C, bei Pulsen länger als 300 ms, steigt die Stromausbeute nur noch unwesentlich von 80 % auf 85 %. Auch die Produktzusammensetzung bleibt näherungsweise konstant.

Abbildung 42 zeigt das gleiche Experiment mit potentiostatischen Einzelpulsen unterschiedlicher Dauer, aber mit passiver Vorpolarisation bei $U_0 = +1,0$ V.

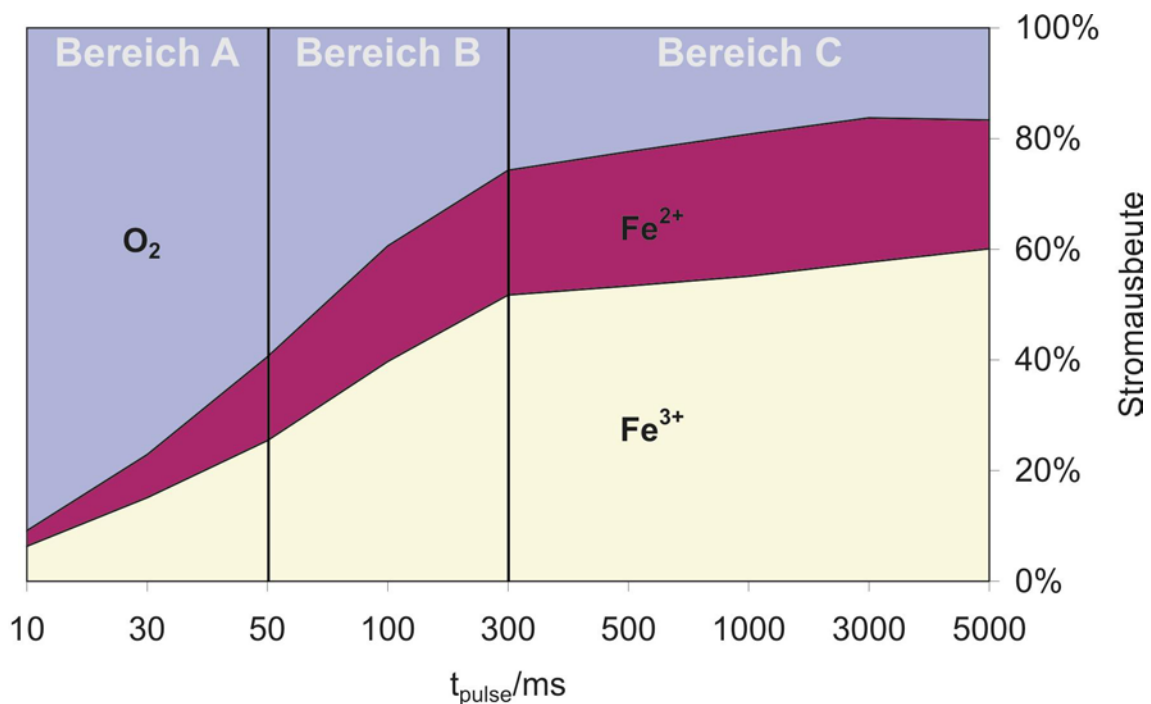


Abbildung 42: Mittlere Stromausbeute potentiostatischer ECM-Einzelpulse unterschiedlicher Dauer auf Eisen bei passiver Vorpolarisation für 10 s bei $U_0=+1,0$ V ($U_{\text{puls}}=10$ V, $i=33$ A/cm²). Bei kurzen Pulsen (Bereich A) wird fast nur Sauerstoff gebildet. Im Bereich B, mittlere Pulsdauern, steigt die Stromausbeute deutlich an, der Polierfilm wird aufgebaut. Im Bereich C, Pulsdauer >300 ms, bleiben Stromausbeute und Produktzusammensetzung in etwa konstant. Im Bereich langer Pulse unterscheiden sich die Ergebnisse für aktive (Abbildung 41) und passive Vorpolarisation nicht mehr. Die Vorpolarisation spielt folglich bei langen Pulsen keine Rolle.

Auch in Abbildung 42 lassen sich drei Bereiche unterscheiden, wobei die Übergänge zwischen den Bereichen hier nicht so deutlich sind, wie in Abbildung 41. Für kurze Pulszeiten, Bereich A, ist die Stromausbeute für die Eisenauflösung sehr klein ($\eta < 10$ % für 10 ms). Das Eisen löst sich hauptsächlich als Fe^{3+} auf. Der Großteil der Ladung geht jedoch in die Sauerstoffentwicklung (90 % bei 10 ms). Im Bereich mittlerer Pulslängen, Bereich B, steigt die Stromausbeute deutlich von 40 % bei 50 ms auf 80 % bei 300 ms an, gleichzeitig nimmt auch der Fe^{2+} -Anteil deutlich zu. Bei langen Pulsen >300 ms, Bereich C, sind die Ergebnisse mit den Ergebnissen für eine aktive Vorpolarisation (Abbildung 41) vergleichbar: Die Stromausbeute liegt bei 80 % (300 ms) und steigt auch bei längeren Pulse nur noch leicht auf 85 %. Auch die Produktzusammensetzung ändert sich in diesem Bereich nicht mehr.

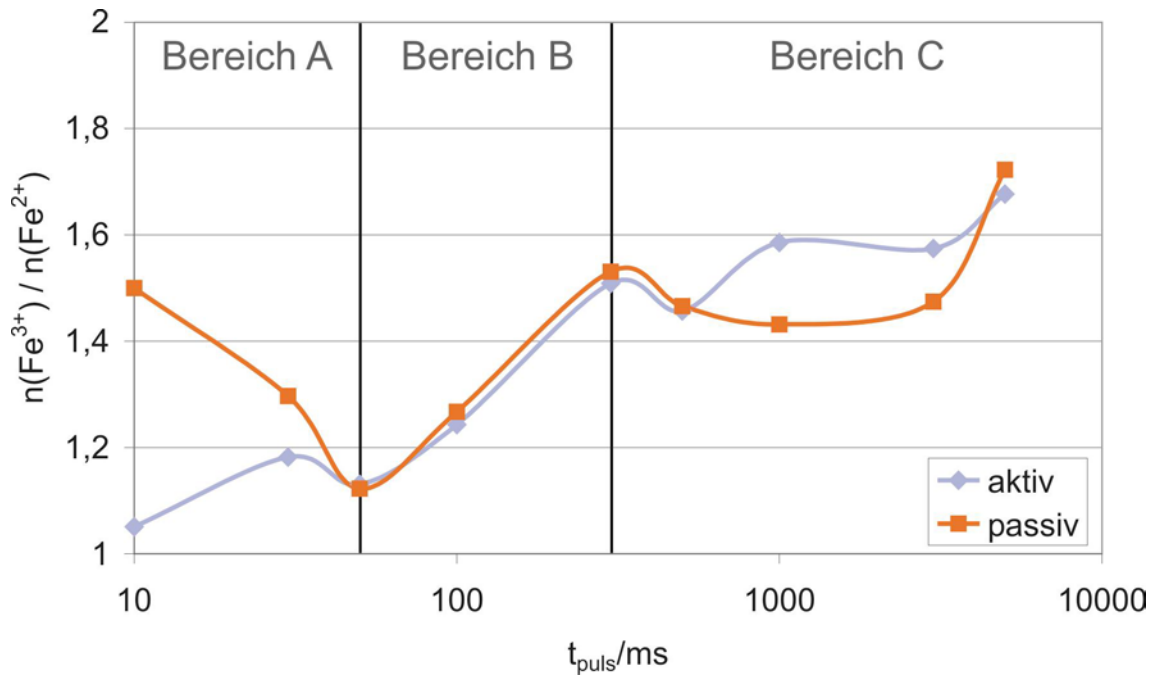


Abbildung 43: Auftragung des Produktverhältnisses $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+})$ aus potentiostatischen Einzelpulsen unterschiedlicher Vorpolarisation (aktiv/passiv) gegen die Pulslänge (logarithmische Zeitskala). Besonders im Bereich A, kurze Pulszeiten, unterscheiden sich aktive und passive Vorpolarisation deutlich. Bei passiver Vorpolarisation wird im Bereich A mehr Fe^{3+} gebildet, als bei aktiver Vorpolarisation. Ab 50 ms Pulszeit verlaufen beide Kurven weitgehend gleich.

In Abbildung 43 sind die Produktverhältnisse $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+})$ aus beiden Messungen gegen die Pulszeit (logarithmische Skalierung) aufgetragen. Die Einteilung in drei Bereiche entspricht den Einteilungen in den vorangegangenen Abbildungen. Im Bereich A unterscheiden sich beide Kurven deutlich. Bei passiver Vorpolarisation wird mehr Fe^{3+} als Fe^{2+} gebildet, da sich zunächst die Passivschicht aus Fe_2O_3 auflöst. Es wird nur wenig Fe^{2+} gebildet. Bei aktiver Vorpolarisation entstehen bei kurzen Pulsen (10 ms) Fe^{3+} und Fe^{2+} in fast gleichen Mengen. Ab einer Pulslänge von 50 ms verlaufen beide Kurven dann weitgehend gleich. Das Produktverhältnis steigt im Bereich B von 1,1 auf 1,5 an, und bleibt auch bei langen Pulsen, Bereich C, bei diesem Wert.

Bisher wurden Stromausbeute und Produktzusammensetzung untersucht. Um ein umfassenderes Bild der ablaufenden Prozesse zu erhalten, wurden die Elektrodenoberflächen nach dem Experiment mit Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht.

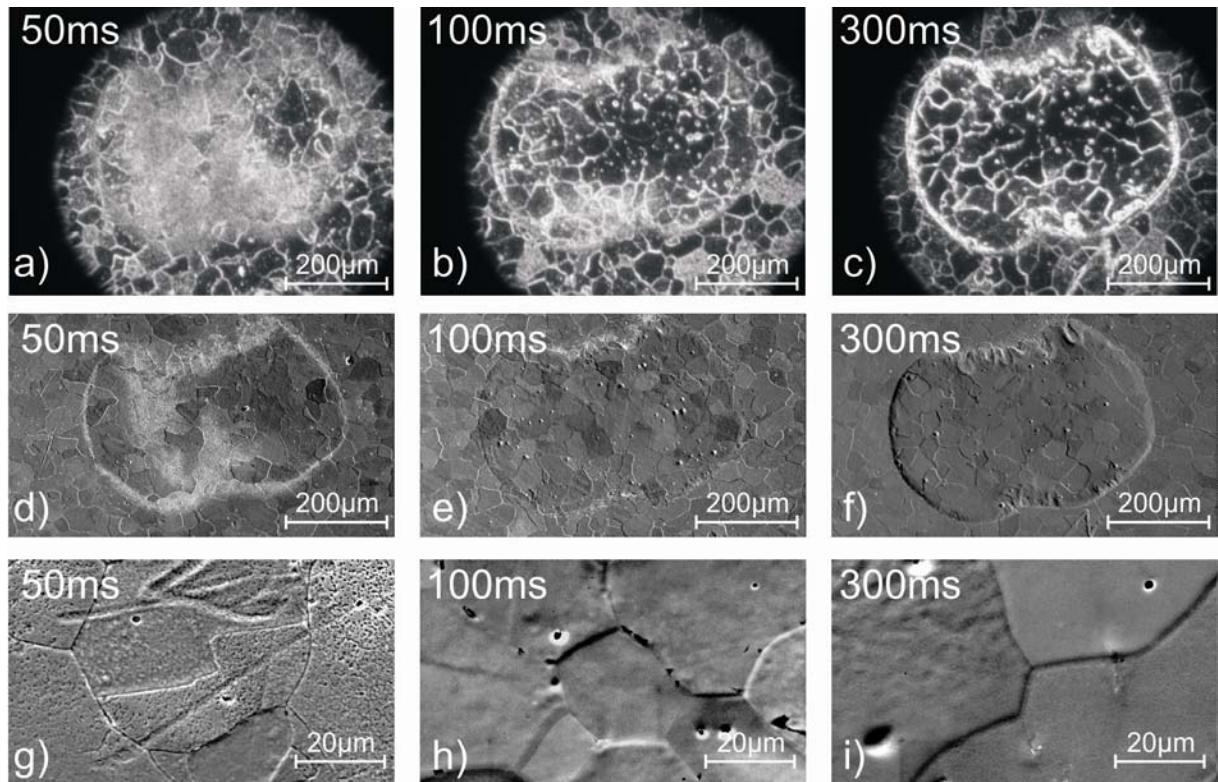


Abbildung 44: a)-c) Lichtmikroskopisches Bild der Anodenoberflächen nach unterschiedlich langen ECM-Pulsen (50 ms, 100 ms, 300 ms), aktive Vorpolarisation bei $U_0 = -0,2$ V.
d)-i) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der entsprechenden Anodenoberflächen. ($U_0 = -0,2$ V, $U_{\text{puls}} = 10$ V, $i = 33$ A/cm²)
Nach einem 50 ms-Puls hat die Oberfläche im Lichtmikroskop eine weißliche Färbung, die bei längeren Pulszeiten verschwindet. Im REM lassen sich die weißen Bereiche als Lochkorrosion identifizieren. Die Löcher verschwinden mit längerer Pulszeit. Nach 300 ms Pulsdauer wird eine glatte Oberfläche erhalten.

Die Bilder a-c in Abbildung 44 zeigen lichtmikroskopische Aufnahmen der Anodenoberfläche nach dem ECM-Puls für die aktive Vorpolarisation. In der Mitte der Aufnahmen ist der in der Kapillare bearbeitete Bereich zu erkennen. Außerhalb dieses Bereiches ist die Kornstruktur der Probe gut zu erkennen. Die schwarze Umrandung in den Abbildung 44 a-c wurde durch den Mikroskop/Kamera-Aufbau hervorgerufen.

Für eine kurze Pulszeit von 50 ms erscheint die Oberfläche im Mikroskopbild weißlich-matt (Abbildung 44 a). Wird ein längerer Puls verwendet, 100 ms in Abbildung 44 b, wird der Bereich in der Mitte der Kapillare langsam glatt und glänzend, aber es bleiben noch einige matte Bereiche zurück. Aufgrund des ungleichmäßigen Geschwindigkeitsprofils des Elektrolyten in der Kapillare (siehe Kapitel 4.2) ist die

erhaltene Oberflächenqualität nicht homogen. Bei einer Pulslänge von 300 ms erhält man eine homogene, glatte Oberfläche.

Die REM-Aufnahmen d-f in Abbildung 44 zeigen nochmals die gesamte bearbeitete Fläche unter der Kapillare, während die Aufnahmen g-i die gleichen Bereiche in stärkerer Vergrößerung zeigen.

Die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop bestätigen die lichtmikroskopischen Bilder in Bezug auf die Oberflächenqualität. Nach einem 50 ms langen Puls sind auch im REM weiße Bereiche zu erkennen (Abbildung 44 d). Die weißen Bereiche werden durch starke Lochkorrosion hervorgerufen. Einen Ausschnitt des weißen Bereiches findet man mit höherer Vergrößerung in der oberen, rechten Ecke von Abbildung 44 g. Die dunkleren Bereiche erscheinen glatter, doch auch hier kann man deutlich die Spuren der Lochkorrosion, besonders an den Korngrenzen, erkennen. Für längere Pulszeiten, bei $t_{\text{puls}}=100$ ms, sind die weißen Bereiche im REM vollständig verschwunden, Abbildung 44 e. Die weißlichen Bereiche, die lichtmikroskopisch beobachtet werden, sind im REM nicht sichtbar. Auch bei höherer Vergrößerung (Abbildung 44 h) erscheint die Oberfläche glatt. Es ist keine Lochkorrosion mehr feststellbar. Nach noch längeren Pulszeiten, $t_{\text{puls}}=300$ ms, ist das durch die Metallauflösung entstandene Loch in der Eisenoberfläche deutlich zu erkennen (Abbildung 44 f). Die erhaltene Oberflächenqualität innerhalb des Loches ist sehr hoch (Abbildung 44 i). Die leichte Rauigkeit, die noch nach dem 100 ms-Puls festzustellen war, ist auf den beiden rechten Körnern vollständig verschwunden. Nur das Korn auf der linken Seite zeigt noch eine höhere Rauigkeit. Der Auflösungsprozess ist daher auch abhängig von der jeweiligen kristallographischen Kornorientierung.

In den höher aufgelösten REM-Aufnahmen sind schwarze Löcher zu erkennen, die durch lokale Auflösung oder Erosion von Partikeln hervorgerufen werden.

Abbildung 45 zeigt die Anodenoberflächen im Licht- und Rasterelektronenmikroskop, wie Abbildung 44, allerdings für die Vorpolarisierung im Passivbereich bei $U_0=+1,0$ V.

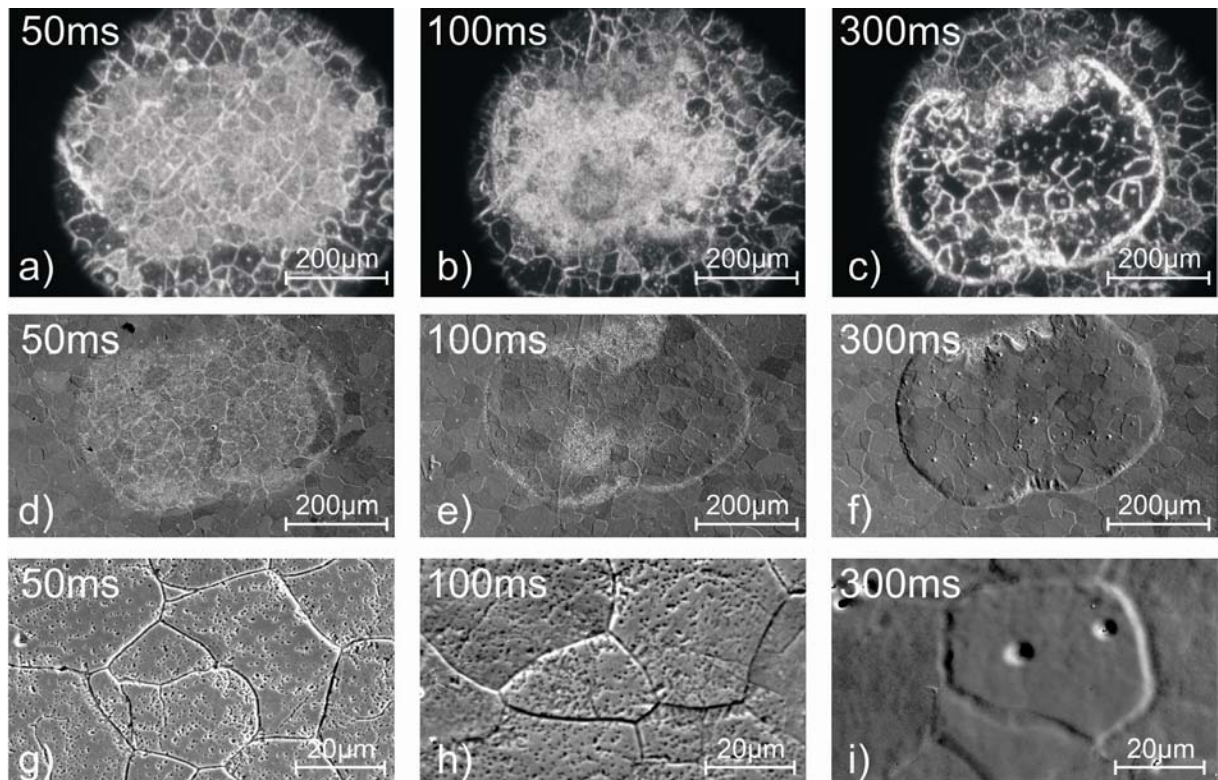


Abbildung 45: a)-c) Lichtmikroskopisches Bild der Anodenoberflächen nach unterschiedlich langen ECM-Pulsen (50 ms, 100 ms, 300 ms), passive Vorpolarisation bei $U_0=+1,0$ V. d)-i) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der entsprechenden Anodenoberflächen. ($U_0=+1,0$ V, $U_{\text{puls}}=10$ V, $i=33$ A/cm²) Die weiße Färbung der Anodenoberfläche ist nach 50 ms Pulslänge sehr stark und auch nach 100 ms noch vorhanden. Auch im REM sind die weißen Bereiche und die Lochkorrosion deutlich zu erkennen. Nach 300 ms wird eine glatte Oberfläche, wie bei der aktiven Vorpolarisation, erhalten.

Sowohl nach 50 ms, als auch nach 100 ms Pulsdauer erscheint die Oberfläche im Lichtmikroskop weiß (Abbildung 45 a,b). Erst nach 300 ms wird eine polierte Oberfläche erhalten (Abbildung 45 c).

Die REM-Aufnahmen ergeben das gleiche Bild: Nach einem 50 ms-Puls erscheint die gesamte Oberfläche weiß und zeigt in der Vergrößerung starke Lochkorrosion und Angriffe der Korngrenzen über den gesamten Bereich, (Abbildung 45 d,g). Auch nach 100 ms Pulsdauer verschwinden die weißen Bereiche nicht vollständig, (Abbildung 45 e). In der Vergrößerung erkennt man viele kleine Löcher, die die gesamte Oberfläche bedecken, (Abbildung 45 h). Der Durchmesser der Löcher und ihre Dichte haben sich im Vergleich zu (Abbildung 45 g) stark erhöht. Allerdings ist die Randschärfe der unterschiedlich stark abgetragenen Löcher geringer geworden, sie erscheinen mehr

abgerundet. Der Poliervorgang hat bereits eingesetzt. Das Gesamterscheinungsbild der Oberfläche ist vergleichbar mit der Oberflächenqualität nach einem 50 ms bei aktiver Vorpolarisation in Abbildung 44 d. Nach 300 ms Pulszeit hat sich auch hier ein Loch in gebildet, Abbildung 45 f. Die erreichte Oberflächenqualität ist vergleichbar mit der bei aktiver Vorpolarisation erreichten (Abbildung 44 f). Auch bei stärkerer Vergrößerung erscheint die Oberfläche relativ glatt und eben. Die Korngrenzen sind immer noch deutlich zu erkennen (Abbildung 45 i).

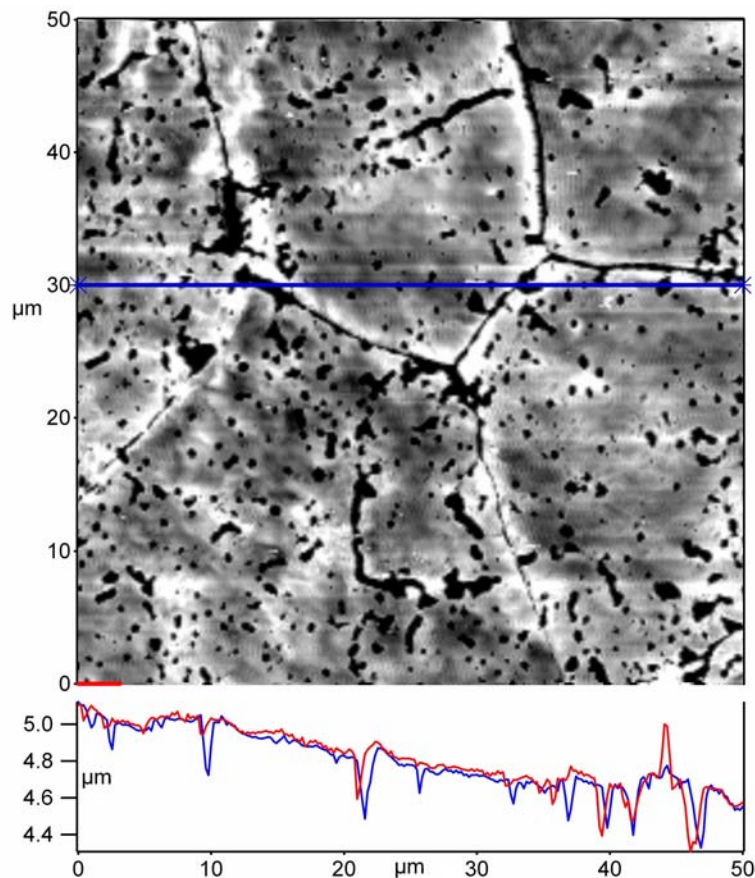


Abbildung 46: AFM-Aufnahme einer Eisenprobe mit „weißer“ Oberfläche nach dem ECM, wie in Abbildung 44 und Abbildung 45. Die blaue Linie zeigt die Lage des Linescans an. Die Vertiefungen der Löcher und Korngrenzen sind deutlich zu erkennen. Es handelt sich bei den weißen Strukturen damit tatsächlich Bereiche mit starker Lochkorrosion.

Um die These der Lochkorrosion zu bestätigen, wurden die weißen Bereiche aus Abbildung 44 und Abbildung 45 zusätzlich mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) untersucht. Im AFM wird die Oberfläche mit einer feinen Spitze abgetastet und so die Topographie der Probe bestimmt. Abbildung 46 zeigt eine AFM-Aufnahme mit Linescan einer Probe mit weißem Erscheinungsbild nach dem ECM. Im Linescan erkennt

man deutlich die Löcher und Vertiefungen besonders aber an den Korngrenzen. Die Tiefe der Löcher beträgt ca. 200 nm, ihre Breite ca. 1 μm . Die Lochkorrosion verursacht also das Erscheinen weißer Bereiche im Lichtmikroskop und im REM.

Die zeitaufgelösten Experimente zeigen, dass unabhängig von der Vorpolarisierung eine bestimmte Zeit benötigt wird, bis an der Anode stationäre Bedingungen vorliegen und eine gute Oberflächenqualität erhalten wird. Ist die Pulslänge kürzer, ändern sich die Resultate zum Teil drastisch.

Bei einer aktiven Vorpolarisation liegt die Stromausbeute für kurze Pulse nur bei 30-40 % (Bereich A in Abbildung 41). Obwohl die Oberfläche aktiv vorpolarisiert und damit oxidfrei war, entstehen neben Sauerstoff auch größere Mengen Fe^{3+} . Die Bildung von Fe^{3+} und Sauerstoff deutet auf das Vorhandensein einer Fe_2O_3 -Schicht an, die für diese Reaktionen unabdingbar ist. Durch die Sauerstoffentwicklung findet eine pH-Verschiebung in den sauren Bereich statt, die die Lochkorrosion begünstigt. In den Löchern kann eine aktive Eisenauflösung stattfinden, Fe^{2+} wird zusätzlich gebildet.

Im Bereich B in Abbildung 41 steigt die Stromausbeute bis auf Werte von 80 % an. Dieser Anstieg geht hauptsächlich auf eine Zunahme der Fe^{3+} -Bildung zurück, während die Fe^{2+} -Bildung nahezu konstant bleibt. Der Anstieg der Stromausbeute geht einher mit dem Beginn des Poliereffektes, der durch die Ausbildung des übersättigten Films hervorgerufen wird. Durch den Wassermangel in dem Polierfilm wird zusätzlich die Sauerstoffentwicklung unterdrückt. Wie in den REM-Aufnahme in Abbildung 44 h zu erkennen ist, sind die Löcher, die sich bei kurzen Pulszeiten gebildet haben, nach 100 ms Pulsdauer komplett verschwunden. Nach 300 ms Pulsdauer wird eine glatte, polierte Oberfläche erhalten, Abbildung 44 i.

Für Pulse mit einer Länge von $\geq 300\text{ms}$ (Bereich C in Abbildung 41 und Abbildung 42) sind die Ergebnisse nahezu identisch, unabhängig von der Vorpolarisierung. Liegt jedoch eine passive Oberfläche vor und ist die Pulsdauer kleiner als 300 ms, sinkt die Oberflächenqualität deutlich. Bei kurzen Pulsen und passiver Vorpolarisation (Bereich A in Abbildung 42) wird nahezu ausschließlich Sauerstoff gebildet. Nur wenig Eisen wird aufgelöst und geht hauptsächlich als Fe^{3+} in Lösung. Aufgrund der

passiven Vorpolarisation ist die Anode zu Beginn des Pulses mit einer Fe_2O_3 -Schicht bedeckt, die das elektrochemische Verhalten bestimmt. Auf der Oxidschicht bildet sich Sauerstoff und aufgrund der resultierenden pH-Verschiebung tritt verstärkt Lochkorrosion auf (Abbildung 45 d). Mit längerer Pulsdauer (Bereich B in Abbildung 42) steigt die Stromausbeute für die Eisenauflösung deutlich bis auf 80 % an und der Fe^{2+} -Anteil nimmt zu. Aus der Produktzusammensetzung lässt sich schließen, dass unter diesen Bedingungen die Änderung der Zusammensetzung der Oxidschicht von Fe_2O_3 zum ECM-Oxid mit einer Stöchiometrie nahe Fe_3O_4 stattfindet. Für lange Pulse $\geq 300\text{ms}$ (Bereich C in Abbildung 42) erreicht die Stromausbeute ihr Maximum bei ca. 85 % und wird unabhängig von der Pulslänge. Es wird eine glatte, polierte Oberfläche erhalten (Abbildung 45 c, e, i).

Ist der Bereich der Massentransportlimitierung mit dem vollständigen Aufbau der übersättigten Polierschicht einmal erreicht, besteht kein Einfluss der Vorgeschichte der Elektrode mehr auf das Ergebnis. Die Filmstruktur auf der Oberfläche ist unabhängig von den Startbedingungen.

Abbildung 47 zeigt ein Modell für die Entwicklung der Oberflächenstruktur während eines ECM-Pulses. Eine Oxidschicht auf der Eisenoberfläche ist entweder bereits vor Beginn des Pulses vorhanden (passive Vorpolarisierung) oder wird während den ersten ms des anodischen Pulses gebildet (Abbildung 47 a). Auf der Oxidschicht findet zunächst hauptsächlich Sauerstoffentwicklung statt. Durch die resultierende pH-Verschiebung korrodiert das Fe_3O_3 , Fe^{3+} wird gebildet und es findet vermehrt Lochkorrosion statt, so dass Fe^{2+} gebildet wird (Abbildung 47 b).

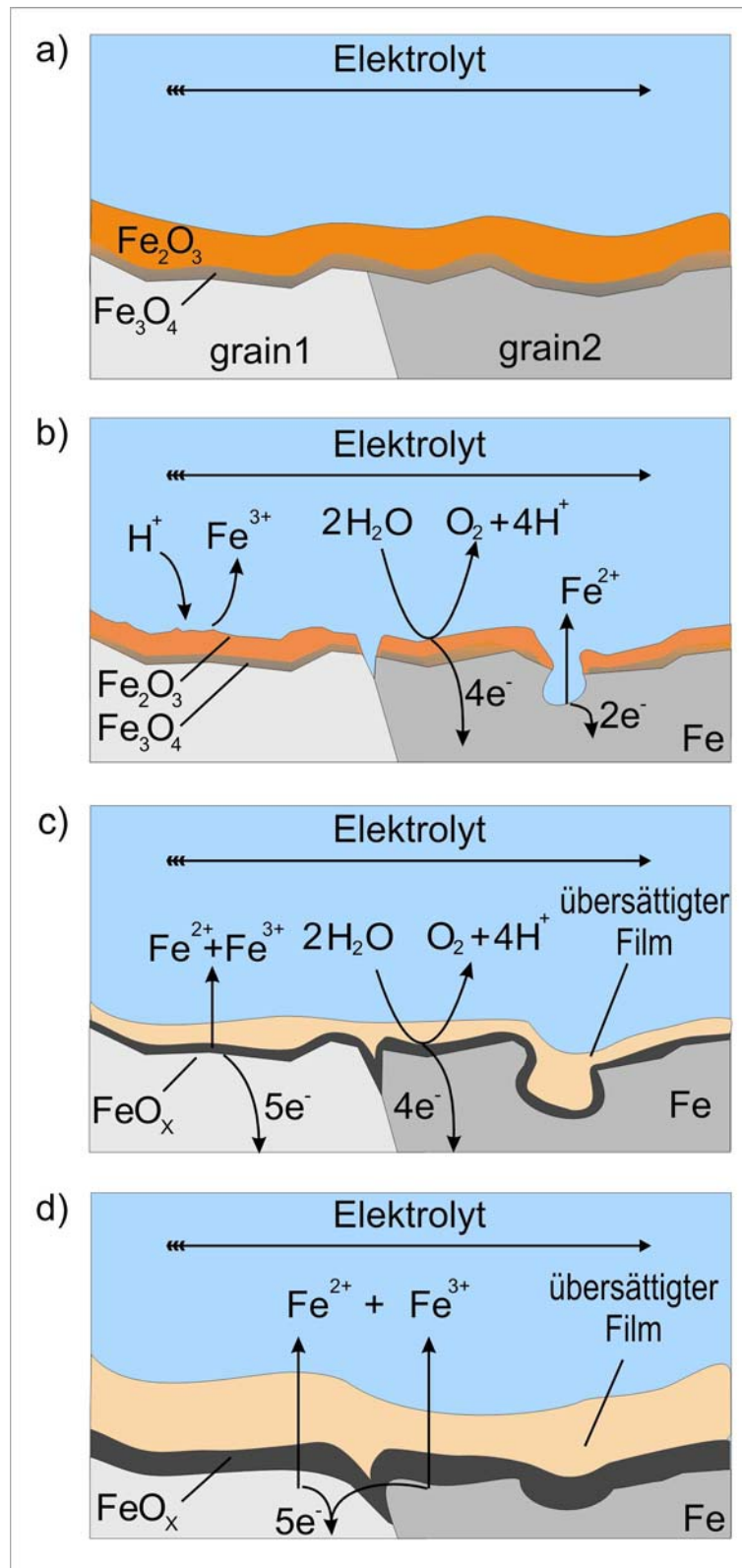


Abbildung 47: Zeitaufgelöstes Modellbild der Eisenoberfläche für Einzelpulse

a) vor dem Puls, b) nach 10 ms Pulslänge, c) nach 100 ms, d) nach 300 ms

Zu Beginn des Pulses wird hauptsächlich O_2 gebildet, es resultiert eine pH-Verschiebung ins stark Saure (b), Lochkorrosion tritt auf. Bei längeren Pulsen bildet sich die übersättigte Polierschicht aus (c). Aufgrund des Wassermangels in der Schicht wird O_2 -Bildung unterdrückt und das darunter liegende Oxid ändert seine Zu-

sammensetzung von Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 . Für Pulse ab 300 ms Dauer ist die Polierschicht vollständig ausgebildet, es liegen stationäre Bedingungen vor (d).

Mit längerer Pulsdauer bildet sich der übersättigte Polierfilm auf der Oberfläche aus, Abbildung 47 c. Durch den Wassermangel im Polierfilm wird die Sauerstoffentwicklung unterdrückt und so die Eisenauflösung beschleunigt. Das unter dem Polierfilm liegende Oxid ändert seine Zusammensetzung von Fe_2O_3 zu einer Stöchiometrie nahe Fe_3O_4 . Die Übersättigung der Randschicht tritt zuerst in den Bereichen ein, in denen der Elektrolytaustausch sehr schwach ist, z.B. Poren. Durch den zusätzlichen lokalen elektrischen Widerstand des Films wird die Auflösungsgeschwindigkeit in diesen Bereichen im Vergleich zu Bereichen mit dünnem Polierfilm verlangsamt, der Polierprozess setzt ein. Bei Pulsen ab 300 ms Dauer ist die Polierschicht vollständig ausgebildet. Es wird eine glatte glänzende Oberfläche erhalten, Abbildung 47 d.

5.3.2. Einzelpulse in 200 g/l Natriumchlorid

Um den Einfluss des verwendeten Elektrolyten deutlich zu machen, wurden die Experimente aus Kapitel 5.3.1 in 200 g/l NaCl wiederholt. Eine Unterteilung in aktive und passive Vorpolarisation ist in NaCl nicht nötig, da sich in stark chloridhaltigen Elektrolyten keine Passivschicht bildet.

Abbildung 48 zeigt die mittlere Stromausbeute potentiostatischer Pulse mit einer Dauer von $10 \text{ ms} \leq t_{\text{puls}} \leq 1000 \text{ ms}$ und einer Stromdichte von $10,5 \text{ A/cm}^2$ in 200g/l NaCl. Es wird fast ausschließlich Fe^{2+} gebildet. Fe^{3+} wird nur bei einer Pulsdauer von 10 ms gefunden. Der Anteil ist jedoch mit $<10 \%$ im Vergleich zu 70% Fe^{2+} sehr gering, so dass hier von einem Messfehler ausgegangen werden kann. Die Stromausbeute für die Eisenauflösung liegt bereits bei kurzen Pulsen $<100 \text{ ms}$ bei über 80% und bei längeren Pulsen $>100 \text{ ms}$ beträgt sie 100% .

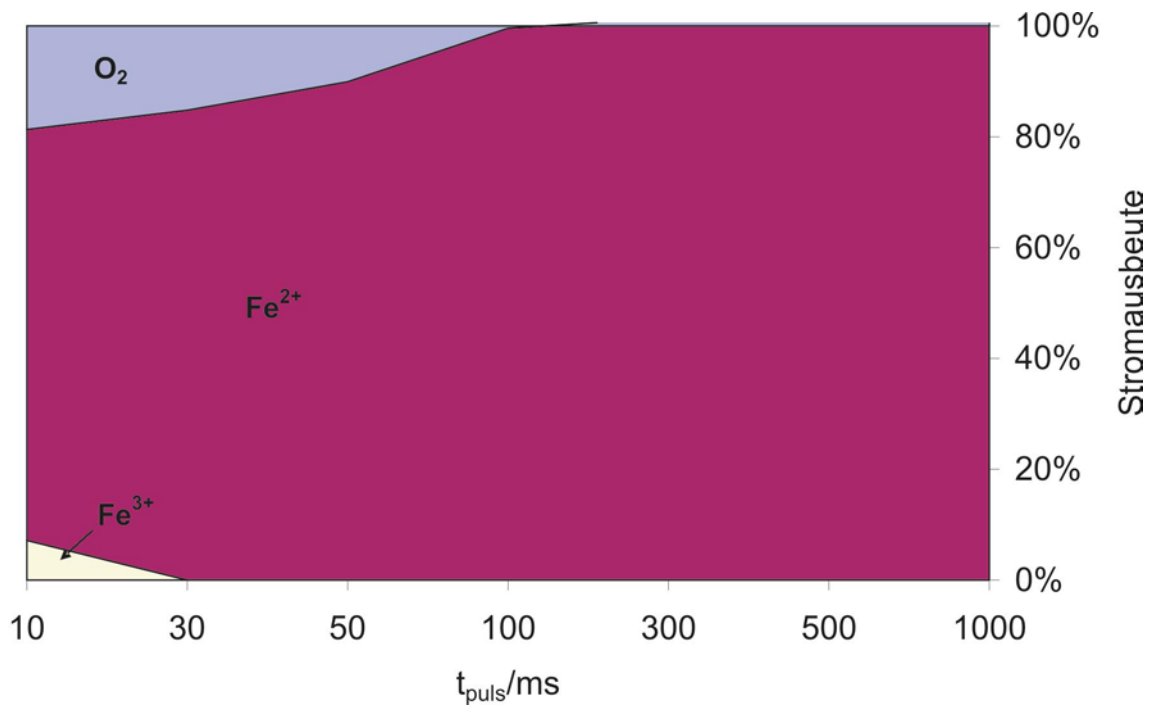


Abbildung 48: Mittlere Stromausbeute potentiostatischer Einzelpulse unterschiedlicher Dauer von Eisen in 200 g/l NaCl. $U_0=0$ V, $U_{\text{puls}}=2,5$ V, $i_{\text{puls}}=10,5$ A/cm². Unabhängig von der Pulsdauer wird fast ausschließlich Fe²⁺ gebildet. Die Stromausbeute ist unabhängig von der Pulsdauer deutlich höher als in NaNO₃-Elektrolyten.

Die Ergebnisse bestätigen die Messung aus Abbildung 29. Der Auflösung in NaCl-Elektrolyten liegt ein anderer Mechanismus zugrunde als der in NaNO₃. In NaNO₃ hat die Passivschicht anfangs einen großen Einfluss auf die Stromausbeute und die Produktzusammensetzung. Erst bei großen Stromdichten und langen Pulsen verliert die Passivschicht durch die Ausbildung des Polierfilms ihren Einfluss. In NaCl hingegen existiert keine Passivschicht, es liegt eine direkte, aktive Auflösung des Eisens als Fe²⁺ vor.

5.4. ECM-Pulsserien

Betrachtet man statt eines einzelnen, isolierten ECM-Pulses eine Abfolge vieler ECM-Pulse (PECM), so werden zusätzlich zu Pulslänge und Stromdichte die Länge der Pulspause und damit auch das Verhältnis von Pulslänge zu Pulspause wichtig. Wie stark das Ergebnis eines ECM-Pulsexperiments von den gewählten Parametern abhängt, soll im Folgenden kurz gezeigt werden.

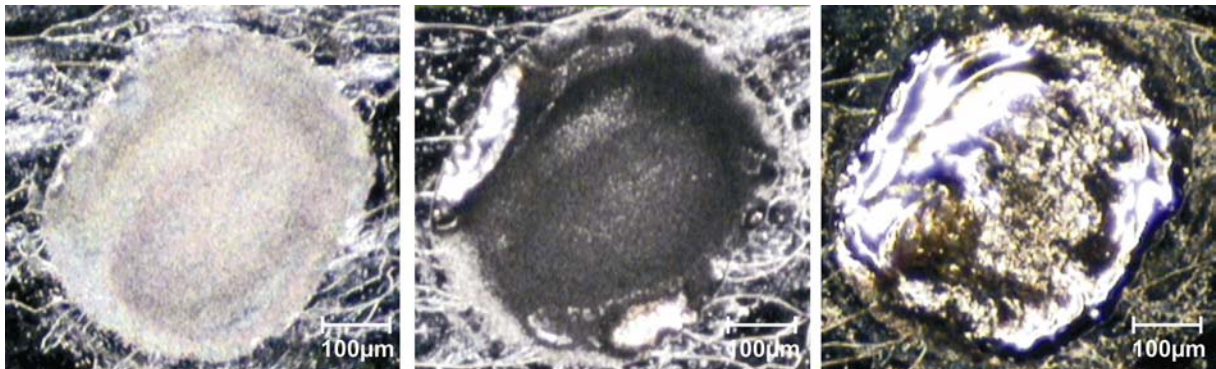


Abbildung 49: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Elektrodenoberflächen von Eisenelektroden nach gepulstem ECM (PECM) in 250 g/l NaNO₃ mit gleicher Stromdichte ($i=28 \text{ A/cm}^2$) und Pulsdauer (5 ms), aber unterschiedlichen Puls/Pause-Verhältnissen. Links $t_{\text{pause}}=10 \text{ ms}$ (100 Pulse), Mitte $t_{\text{pause}}=5 \text{ ms}$ (100 Pulse), Rechts $t_{\text{pause}}=1 \text{ ms}$ (150 Pulse). Die Oberflächequalität ist stark abhängig von der gewählten Puls-Pause-Kombination.

Abbildung 49 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen von Eisenelektroden nach PECM in 250 g/l NaNO₃. Alle drei Experimente wurden mit gleicher Stromdichte ($i=28 \text{ A/cm}^2$) und Pulsdauer ($t_{\text{puls}}=5 \text{ ms}$) durchgeführt, lediglich die Länge der Pulspause wurde verändert (Links $t_{\text{pause}}=10 \text{ ms}$, Mitte $t_{\text{pause}}=5 \text{ ms}$, Rechts $t_{\text{pause}}=1 \text{ ms}$). Die linke Elektrode erscheint weißlich, die mittlere tiefschwarz, lediglich die rechte Elektrode besitzt eine metallisch glänzende Oberfläche. Die erhaltene Oberflächenqualität variiert stark mit der gewählten Kombination aus Pulslänge und Pulspause. Eine genaue Beschreibung und Erklärung der entscheidenden Prozesse erfolgt später in diesem Kapitel.

5.4.1. Pulsserien mit zehn Pulsen

Um die Auswirkungen der unterschiedlichen Parameter auf den ECM-Prozess zu untersuchen, wurden Pulsserien mit jeweils 10 potentiostatischen Pulsen durchge-

führt. Das Pulspotential betrug $U_{\text{puls}} = 10 \text{ V}$ und die resultierende Stromdichte $i = 33 \text{ A/cm}^2$. Die Pulslänge wurde im Bereich von $1 \text{ ms} - 100 \text{ ms}$ und die Pulspause im Bereich von $1 \text{ ms} - 1000 \text{ ms}$ variiert. Zusätzlich wurde in den Pulspausen entweder ein aktives ($U_0 = -0,2 \text{ V}$) oder ein passives ($U_0 = 1,0 \text{ V}$) Potential eingestellt. Abbildung 50 zeigt das verwendete Pulsprogramm.

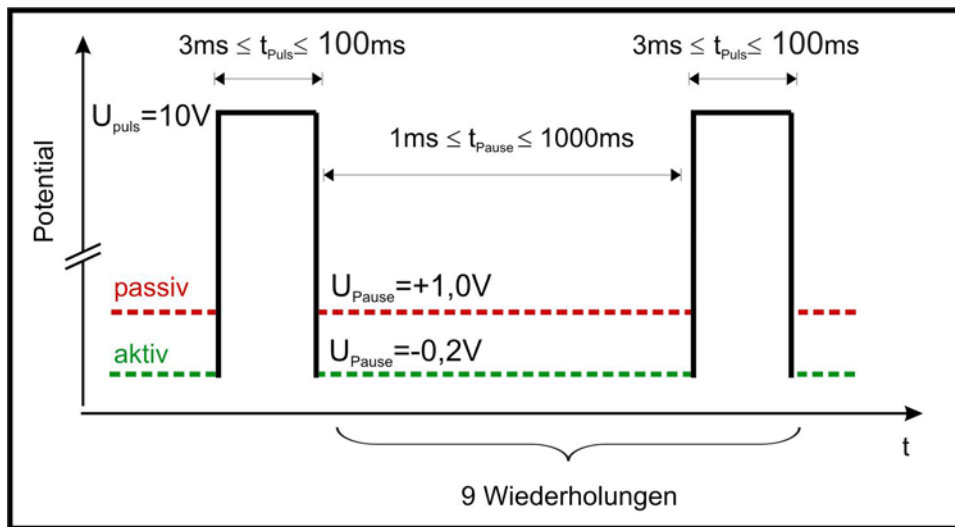


Abbildung 50: Pulsprogramm für die Pulsserien mit jeweils 10 ECM-Pulsen. Die Pulsdauer wurde zwischen 3-100 ms und die Pulspausen zwischen 1-1000 ms variiert. Die Stromdichte bei $U_{\text{puls}} = 10 \text{ V}$ betrug $i = 33 \text{ A/cm}^2$. Während der Pulspausen wurde an die Probe entweder ein aktives oder ein passives Potential angelegt.

Für jede Kombination von Pulslänge t_{puls} und Pulspause t_{pause} wurde ein Experiment mit jeweils zehn Pulsen durchgeführt und dabei die mittlere Produktzusammensetzung im Elektrolyten analog zu Kapitel 4.7 analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 51 gezeigt. In jedem Diagramm ist die mittlere Stromausbeute und Produktzusammensetzung der zehn Pulse für eine bestimmte Pulslänge gegen die Pausenlänge aufgetragen. In der linken Spalte sind die Ergebnisse für ein aktives Potential in der Pulspause dargestellt, in der rechten Spalte für ein passives Potential.

Im Fall einer aktiven Pulspause sind die Stromausbeute und die Produktzusammensetzung für eine gegebene Pulslänge im Wesentlichen unabhängig von der Länge der Pulspause. Die Stromausbeute nimmt mit steigender Pausenlänge nur geringfügig ab. Mit abnehmender Pulslänge nimmt der Anteil der Fe^{3+} -Ionen im Elektrolyten deutlich ab, während der Fe^{2+} -Anteil fast konstant bleibt.

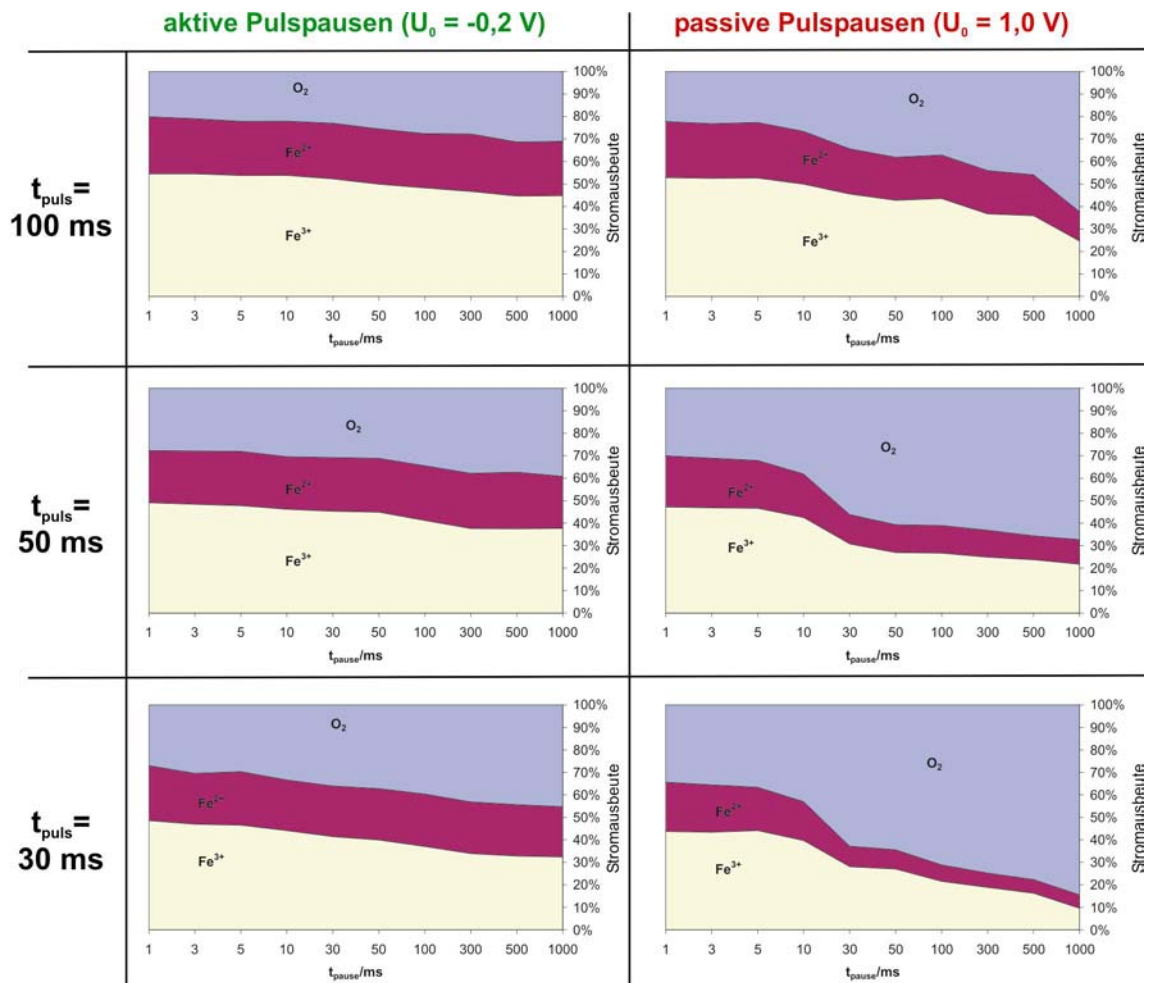


Abbildung 51: Teil I Mittlere Stromausbeute potentiostatischer Pulsserien mit jeweils zehn anodischen Pulsen einer Stromdichte von $i=33 \text{ A/cm}^2$. Es wurden die Pulslänge t_{puls} von 100 ms bis 30 ms und die Länge der Pulspause t_{pause} von 1 ms bis 1000 ms variiert. In den Pulspausen wurde entweder ein aktives Potential von $U_0=-0,2 \text{ V}$ (linke Spalte) oder passives Potential von $U_0=1,0 \text{ V}$ (rechte Spalte) angelegt. Im Falle der aktiven Pulspause zeigen Stromausbeute und Produktzusammensetzung fast keine Abhängigkeit von der Länge der Pulspause. Liegt während der Pulspause ein passives Potential an, sinkt die Stromausbeute ab einer Pausenlänge von 30 ms deutlich ab.

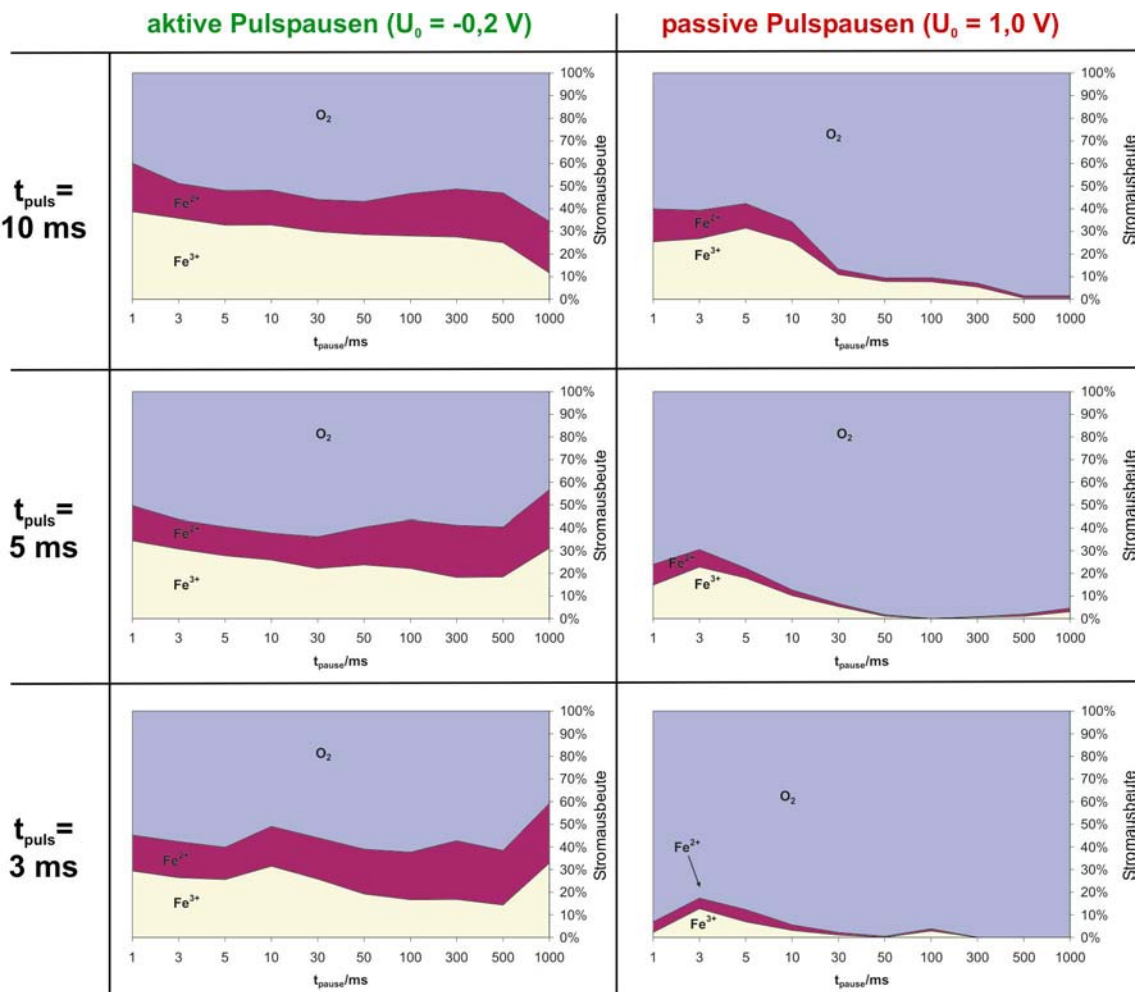


Abbildung 51: Teil II Mittlere Stromausbeute potentiostatischer Pulsserien mit jeweils zehn anodischen Pulsen einer Stromdichte von $i=33 \text{ A/cm}^2$. Es wurden die Pulslänge t_{puls} von 10 ms bis 3 ms und die Länge der Pulspause t_{pause} von 1 ms bis 1000 ms variiert. In den Pulspausen wurde entweder ein aktives Potential von $U_0=-0,2 \text{ V}$ (linke Spalte) oder passives Potential von $U_0=1,0 \text{ V}$ (rechte Spalte) angelegt. Im Falle der aktiven Pulspause zeigen Stromausbeute und Produktzusammensetzung fast keine Abhängigkeit von der Länge der Pulspause. Liegt während der Pulspause ein passives Potential an, sind die Stromausbeuten deutlich kleiner, als im aktiven Fall, und werden für lange Pulspausen $t_{\text{pause}} > 30 \text{ ms}$ gleich null. Es wird fast ausschließlich Fe^{3+} gebildet. Einzige Ausnahme sind die Pulse mit 10 ms Dauer und kurzer Pulspause $t_{\text{pause}} < 30 \text{ ms}$.

Im Fall einer passiven Pulspause (rechte Spalte in Abbildung 51, Teil I) sind Stromausbeute und Produktzusammensetzung ebenfalls unabhängig von der Länge der Pausenzeiten, solange die Pulspause kürzer als 30 ms ist. Unter diesen Bedingungen sind die Ergebnisse vergleichbar mit den Ergebnissen der entsprechenden Pulslänge bei aktiver Pulspause. Bei kurzen Pulszeiten $t_{\text{puls}} < 30$ ms (rechte Spalte in Abbildung 51, Teil II) werden die Stromausbeuten der aktiven Pulspause nicht mehr erreicht.

Wird die Länge der Pause ≥ 30 ms, so sinkt die Stromausbeute in allen Fällen deutlich ab. Nur im Fall langer Pulszeiten bei $t_{\text{puls}}=100$ ms ist ein Absinken der Stromausbeute erst bei sehr langen Pausenzeiten zu beobachten. Bei Pulslängen von 30 ms - 50 ms gehen sowohl Fe^{2+} -, als auch Fe^{3+} -Bildung zurück, während bei 10 ms Pulsen die Fe^{3+} -Bildung abnimmt, die Fe^{2+} -Bildung jedoch fast vollständig unterdrückt wird. Bei Pulsen kürzer als 10 ms nimmt die Stromausbeute bereits bei Pulspausen länger als 3 ms deutlich ab. Der Fe^{2+} -Anteil ist bei diesen kurzen Pulszeiten von vornherein sehr klein und wird bei Pausen länger als 3 ms verschwindend gering.

Die Stromausbeute ist bei den Pulsserien mit aktiver Pulspause höher als die entsprechende Stromausbeute eines Einzelpulses mit gleicher Pulslänge in Abbildung 41. Der Grund dafür liegt in der kontinuierlichen Ausbildung des Polierfilms sowie der Bildung einer Fe_3O_4 -ähnlichen Schicht auf der Oberfläche. Die entstehenden Produkte werden durch den Elektrolytstrom während des Pulses und der Pulspause kontinuierlich abgewaschen. Ist die Pause zwischen zwei aufeinander folgenden Pulsen kurz, wird nur ein Teil des Polierfilms abgewaschen, der im darauf folgenden Puls nachgebildet wird. Durch den Polierfilm entfällt die Phase mit überwiegender Sauerstoffentwicklung (z.B. Bereich A in Abbildung 41), damit steigt dann die Stromausbeute und das unterliegende bleibt unverändert (Abbildung 52 b).

Wie aus dem Pourbaix-Diagramm in Abbildung 3 hervorgeht, ist Fe_3O_4 bei einem Potential von $U = -0,2$ V im pH-Bereich von $4,5 < \text{pH} < 8$ stabil. Obwohl der Polierfilm während längerer Pulspausen vollständig abgewaschen wird, bleibt daher das „ECM-Oxid“ auch in Kontakt mit dem Elektrolyten stabil, der einen pH-Wert im neutralen Bereich besitzt (Abbildung 52 c).

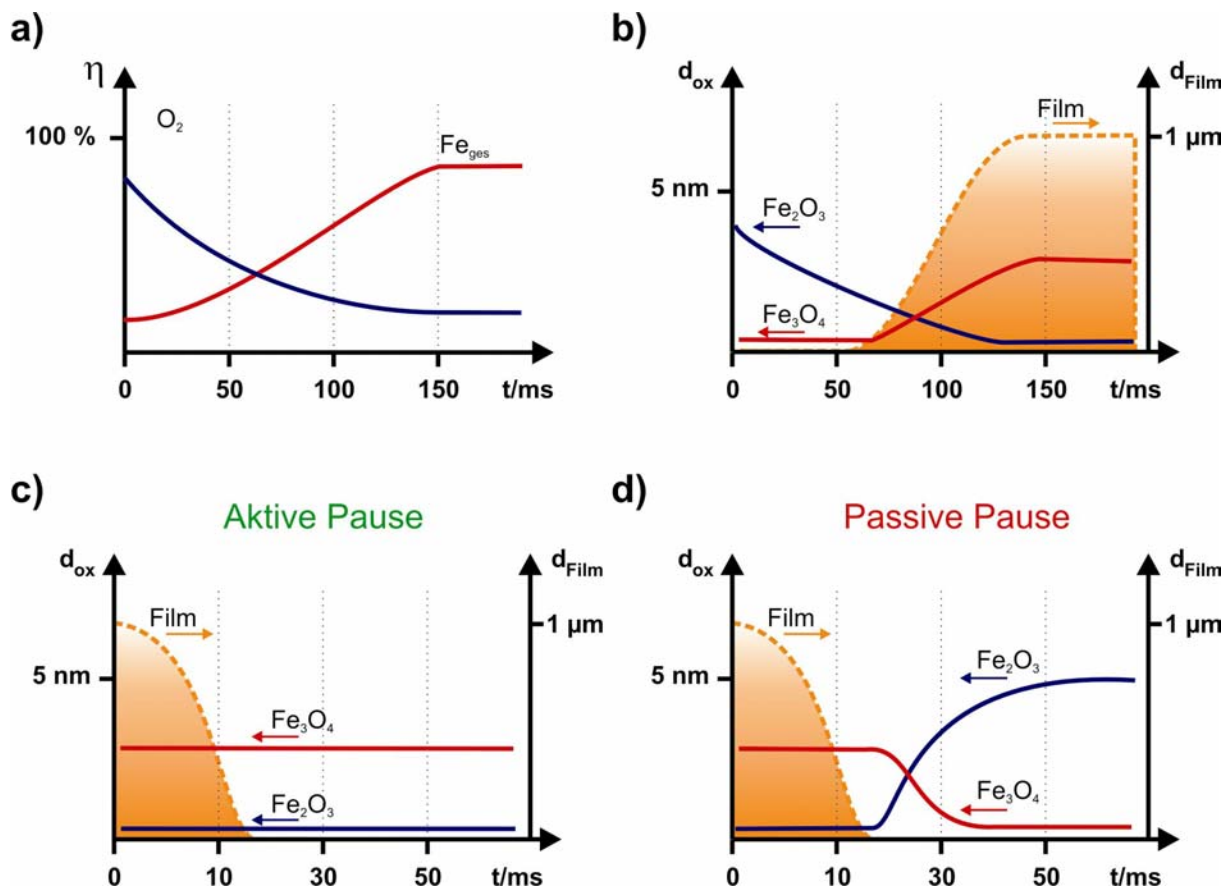


Abbildung 52: Schematische Darstellung der Änderung der wichtigsten Parameter mit der Zeit während des Pulses und der Pulspause. a: Stromausbeute für Eisen und Sauerstoffentwicklung während des Pulses. b: Dicke der Oxidschichten und des Polierfilms während des Pulses. c: Dicke der Oxidschichten und des Polierfilms während der Pulspause bei aktivem Potential ($U_0 = -0,2 \text{ V}$). d: Dicke der Oxidschichten und des Polierfilms während der Pulspause bei passivem Potential ($U_0 = 1,0 \text{ V}$). Während des Pulses wird der Polierfilm aufgebaut und Fe_3O_4 auf der Oberfläche gebildet. Während der Pulspause wird der Polierfilm abgewaschen und das unterliegende Oxid kommt in direkten Kontakt mit dem Elektrolyten. Liegt ein aktives Potential an, ist das Fe_3O_4 stabil, im Falle eines passiven Potentials wandelt sich das Fe_3O_4 in Fe_2O_3 um.

Die Akkumulation der Produkte direkt vor der Anodenoberfläche und die resultierende Ausbildung des Polierfilms finden auch im Falle einer passiven Pulspause statt, daher sind Stromausbeute und Produktzusammensetzung für kurze Pulspausen vergleichbar mit den Ergebnissen bei aktiver Pulspause, sofern ein Teil des Films erhalten bleibt.

Wird die Pulspause länger als 10 ms, wird der Polierfilm während der Pulspause komplett abgewaschen und die Oberfläche steht in direktem Kontakt zum Elektrolyten (Abbildung 52 d). Durch das anliegende, passive Potential ($U = 1,0 \text{ V}$) wird das ECM-Oxid in Fe_2O_3 umgewandelt. Während des nachfolgenden Pulses muss dann der Polierfilm von neuem aufgebaut und das Fe_2O_3 in Fe_3O_4 umgewandelt werden (Abbildung 52 a). Der Großteil der Ladung wird für die Sauerstoffentwicklung auf der Fe_2O_3 -Schicht verwendet. Die Stromausbeute sinkt daher auf den Wert eines Einzelpulses mit entsprechender Länge in Abbildung 42.

Bei kurzen Pulszeiten $t_{\text{puls}} < 10 \text{ ms}$ ist die geflossene Ladung so klein, dass auch bei sehr kurzen Pausenlängen die Polierbedingungen innerhalb von zehn Pulsen nicht erreicht werden und die Stromausbeuten somit sehr gering sind. Schon bei Pausen länger als 3 ms nimmt daher die Stromausbeute deutlich ab. Die Eisenauflösung geschieht hauptsächlich als Fe^{3+} aufgrund der vorhandenen Fe_2O_3 -Schicht, die während der kurzen Pulse nicht in Fe_3O_4 umgewandelt werden kann; Hauptprodukt ist Sauerstoff.

In Abbildung 53 sind lichtmikroskopische Aufnahmen der Elektrodenoberflächen nach zehn Pulsen einer Dauer von $t_{\text{puls}} = 50 \text{ ms}$ für die unterschiedlichen Pausenzeiten und aktive, bzw. passive Polarisierung während der Pulspause gezeigt.

Wird während der Pulspausen ein aktives Potential an die Elektroden angelegt, ist die erhaltene Oberflächenqualität weitgehend unabhängig von der Länge der Pause. Die Oberfläche ist im Wesentlichen poliert und weist einige wenige matte Bereiche auf, die bei sehr langen Pulspausen ($t_{\text{pause}} \geq 300 \text{ ms}$) größer werden. Dieses Ergebnis bestätigt die Messungen von Stromausbeute und Produktzusammensetzung in Abbildung 51, die ebenfalls keine Abhängigkeit von der Pausenlänge aufweisen.

Im Falle einer passiven Pulspause, ist die Oberflächenqualität für kurze Pausenzeiten ($t_{\text{pause}} \leq 10 \text{ ms}$) vergleichbar mit der Oberflächenqualität bei aktiver Pulspause. Ab einer Pausenlänge von 30 ms ändert sich das Erscheinungsbild der Elektrodenoberfläche drastisch: Die Oberfläche erscheint jetzt weißlich-matt. Auch bei längeren Pausenzeiten ändert sich die Oberflächenqualität nicht mehr.

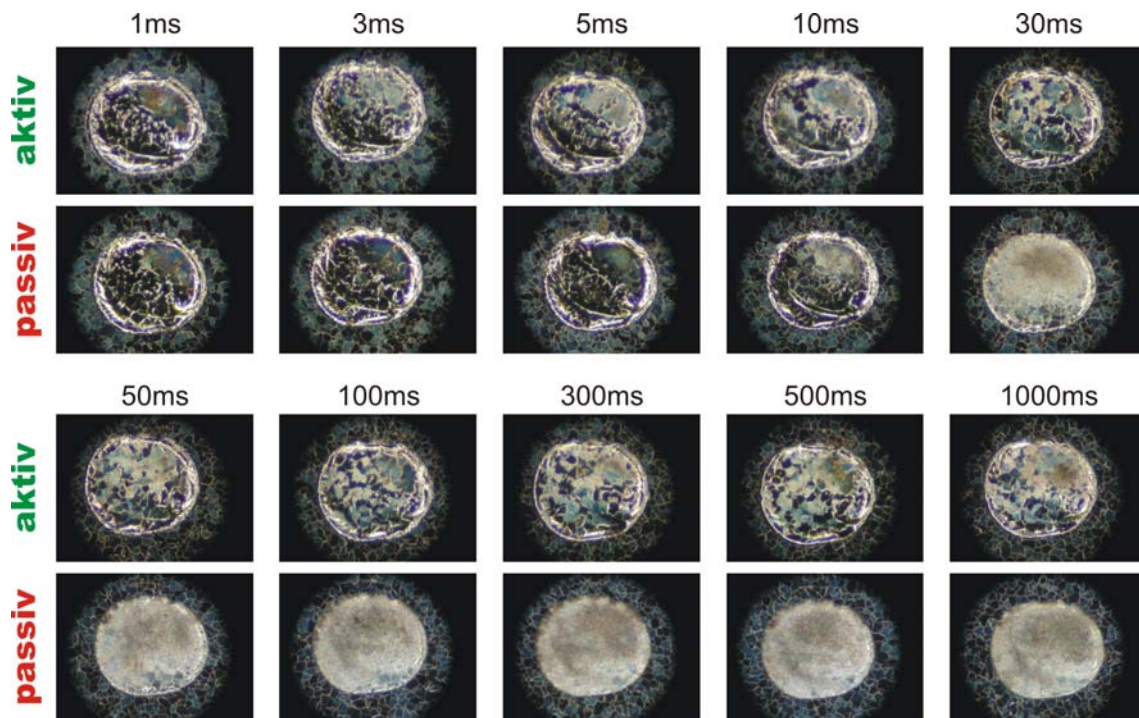


Abbildung 53: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Elektrodenoberflächen nach Pulsserien mit einer Pulsdauer von $t_{\text{puls}} = 50 \text{ ms}$, bei $i = 33 \text{ A/cm}^2$, und unterschiedlichen Pausenlängen sowie aktiver, bzw. passiver Polarisation während der Pulspause. Im Falle der aktiven Pulspause ist die Oberflächenqualität weitgehend unabhängig von der Länge der Pulspause. Liegt während der Pulspause jedoch ein passives Potential an, ändert sich die Oberflächenqualität bei Pausenlängen ab 30 ms deutlich. Die Oberfläche erscheint weiß und matt – der Polierfilm wurde während der Pulspause vollständig abgewaschen.

Der Übergang von der polierten zur matten Oberfläche geht einher mit dem Einbruch der Stromausbeute in den Messungen aus Abbildung 51. Bei einer Pausenlänge von 10 ms beträgt die Stromausbeute etwa 70 % und geht bei einer Pausenlänge von 30 ms auf Werte von 35-40 % zurück. Ab 30 ms ist die Pause damit so lang, dass der Polierfilm während der Pulspause vollständig abgewaschen wird und aufgrund des passiven Potentials neues Fe_2O_3 gebildet wird, bzw. das Fe_3O_4 in Fe_2O_3 umgewandelt wird (vgl. Abbildung 52 d). Zu Beginn des nächsten Pulses liegt damit wieder eine oxidbedeckte Elektrode vor.

Die Bedingungen sind damit ähnlich denen des Einzelpulsexperiments aus Abbildung 42. Die Stromausbeute eines einzelnen 50 ms-Pulses mit passiver Vorpolarisierung liegt bei 40 % und ist damit genau so hoch, wie die Stromausbeute beim Serienexperiment und langer Pulspause. Auch die erhaltene Oberflächenqualität ist

vergleichbar. Die Oberfläche nach einem 50 ms-Puls mit passiver Vorpolarisierung erscheint im Lichtmikroskop ebenfalls weißlich-matt (Abbildung 45 a). Bei kurzen Einzelpulsen findet zunächst verstärkt Lochkorrosion statt, da der Polierfilm noch nicht aufgebaut ist (Abbildung 47), und bewirkt das matte Erscheinungsbild der Oberfläche.

Man kann die zehn Pulse der Pulsserie damit als zehn Einzelpulse betrachten, die sich gegenseitig nicht beeinflussen. Ist die Pulspause länger als 30 ms, werden die Produkte während der Pulspause vollständig von der Oberfläche abgewaschen, und die Oberfläche passiviert wieder (Abbildung 52 d). Die Oberflächenqualität wird mit jedem Puls schlechter, da zu Beginn eines jeden Pulses Lochkorrosion auftritt und die Oberfläche so mit jedem Puls stärker aufgeraut wird.

5.4.2. Pulsserien mit 250 Pulsen

Im technischen Einsatz des ECM-Verfahrens werden oftmals größere Ladungen benötigt, als sie in einem Einzelpuls oder mit zehn Pulsen bereitgestellt werden können. Es werden daher mehrere 1000 bis hin zu einigen 100.000 Pulsen verwendet. Eine so große Anzahl von Pulsen mit hohen Stromdichten von mehreren 10 A/cm^2 lässt sich in der Mikrozelle nicht untersuchen, da der resultierende Abtrag zu groß wird und die Dichtung der Kapillare unterkrochen wird. Die Effekte, die bei einer großen Anzahl von Pulsen auftreten, lassen sich jedoch bereits bei einer Zahl von einigen 100 Pulsen, die in der Mikrozelle realisierbar sind, untersuchen. Abbildung 54 zeigt die erhaltenen Oberflächen nach Pulsserien mit 250 Pulsen mit unterschiedlicher Stromdichte und unterschiedlichen Puls-Pausen-Kombinationen. In den Pulspausen wurde der Potentiostat abgeschaltet, um eine Beeinflussung durch ein vorgegebenes Potential auszuschließen. Dies entspricht den Bedingungen in technischen Anlagen.

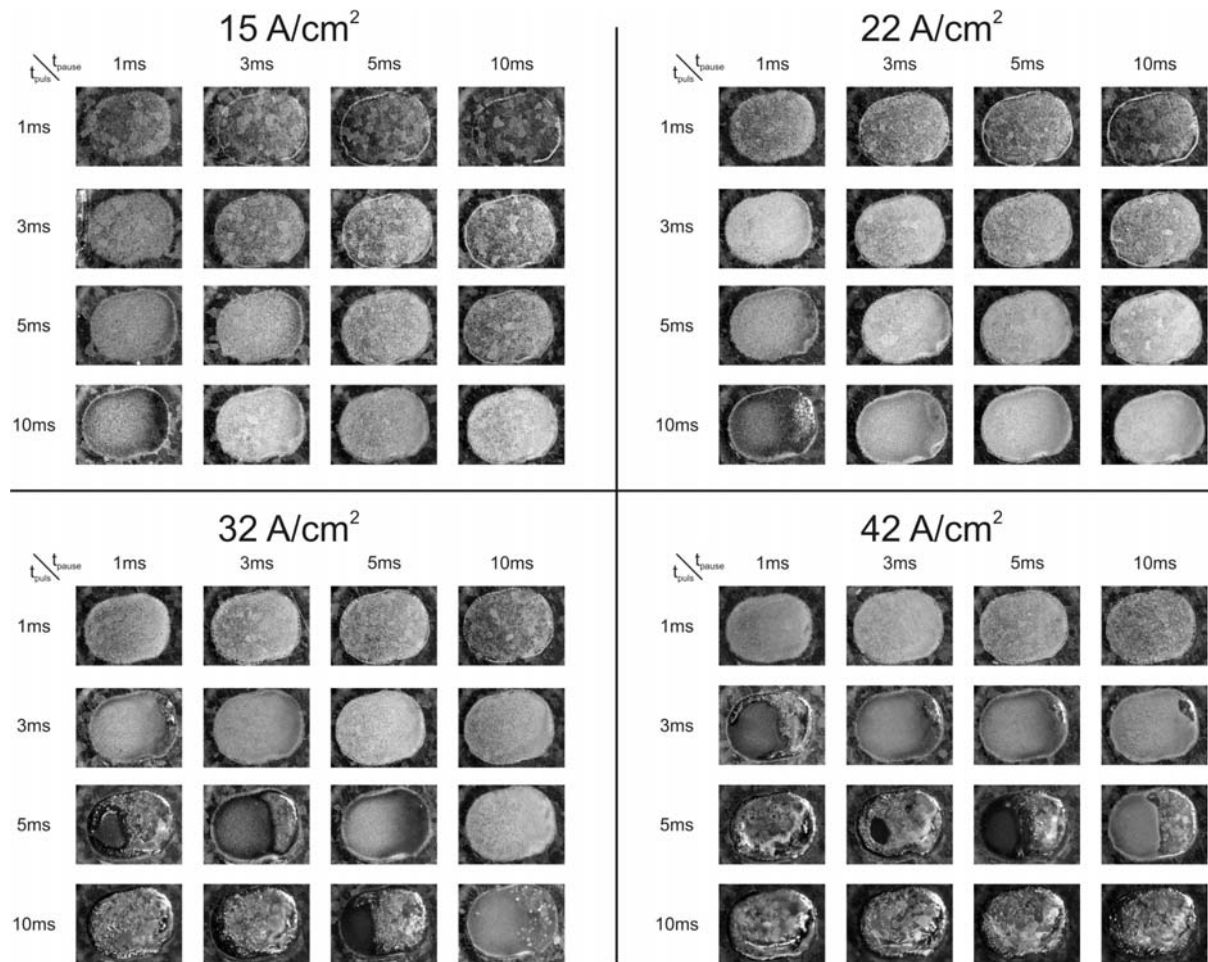


Abbildung 54: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Elektrodenoberflächen nach ECM-Pulsserien mit jeweils 250 Pulsen und unterschiedlichen Puls-Pause-Kombinationen sowie unterschiedlichen Stromdichten. Während der Pulspausen wurde der Potentiostat abgeschaltet. Über jeder Messreihe ist die Stromdichte angegeben. In einer Zeile wurde jeweils die gleiche Pulslänge, in einer Spalte jeweils die gleiche Pausenlänge verwendet. Je nach Puls-Pause-Kombination und anliegender Stromdichte erscheint die Oberfläche entweder weiß, schwarz oder metallisch glänzende. In einigen Aufnahmen sind zwei Bereiche in der Elektrode zu erkennen. Dies ist auf die inhomogenen Strömungsbedingungen in der Kapillare aufgrund der Gegenelektrode zurückzuführen.

Bei kleinen Stromdichten von $i = 15 \text{ A/cm}^2$ ist im Bereich kurzer Pulse $t_{\text{pulse}} = 1$ fast keine Veränderung der bearbeiteten Oberflächen im Vergleich zur Umgebung festzustellen. Werden die Pulse und damit die geflossene Ladung größer, erscheint die Oberfläche weiß. Eine Abhängigkeit von der Länge der Pulspause lässt sich aber nicht feststellen. Lediglich die Elektrode bei einer Pulslänge von 10 ms und einer Pulspause von 1 ms ist dunkler, als die entsprechenden Oberflächen bei längeren Pulspausen. Bei 15 A/cm^2 sind die geflossenen Ladungen bei den verwendeten Puls-

längen unabhängig von der Pulspause zu klein, um die Oberfläche signifikant zu modifizieren. Es finden lediglich Sauerstoffentwicklung und Lochkorrosion statt, die zur Weißfärbung der Oberflächen führt. Nur im Fall langer Pulse und sehr kurzer Pausen (Verhältnis $t_{\text{puls}}/t_{\text{pause}} = 10 \text{ ms}/1 \text{ ms}$) ist eine stärkere Veränderung der Oberfläche durch die Akkumulation eines schwarzen Belags zu beobachten. Auf die Ursachen der Bildung und die Struktur der schwarzen Schicht soll weiter unten genauer eingegangen werden. Die angelegte Stromdichte von 15 A/cm^2 ist deutlich zu klein, um unter den gewählten Bedingungen eine polierte Oberfläche zu erreichen (vgl. auch Kapitel 5.2: DC-ECM).

Bei einer Stromdichte von $i = 22 \text{ A/cm}^2$ sind fast alle Elektroden weiß gefärbt. Nur bei sehr kurzen Pulszeiten von $t_{\text{puls}} = 1 \text{ ms}$ ist die Weißfärbung schwach, da die Gesamtladung klein bleibt. Ab einer Pulslänge von $t_{\text{puls}} = 5 \text{ ms}$ ist die Kornstruktur der Eisenprobe nur noch sehr schwach und ab $t_{\text{puls}} = 10 \text{ ms}$ überhaupt nicht mehr zu erkennen. Die Elektrode bei einer Pulslänge von 10 ms und einer Pulspause von 1 ms hebt sich durch ihre Schwarzfärbung deutlich von den anderen Elektroden ab. Am rechten Rand dieser Elektrode ist bereits ein metallisches Glänzen zu erkennen. Obwohl die Stromdichte mit 22 A/cm^2 um mehr als 30% höher ist als bei der Messung bei 15 A/cm^2 , sind die Unterschiede in der Oberflächenqualität zwischen beiden Messreihen nur klein. Auch bei 22 A/cm^2 reichen die verwendeten Pulslängen unabhängig von der Länge der Pause nicht aus, um Polierbedingungen zu erreichen. Es finden hier ebenfalls hauptsächlich Sauerstoffentwicklung und Lochkorrosion statt, wobei diese besonders bei den längeren Pulsen große Ausmaße erreicht, so dass die Kornstruktur durch die starke Aufrauung nicht mehr zu erkennen ist. Nur bei der Elektrode mit 10 ms Pulsdauer und 1 ms Pulspause ist der Polierfilm am Rand der Kapillare, unterhalb des Golddrahtes, wo die lokale Stromdichte am höchsten und der Elektrolytaustausch schwächer ist, aufgebaut worden, so dass ein metallisches Glänzen sichtbar wird.

Bei einer Stromdichte von $i = 32 \text{ A/cm}^2$ ist die Weißfärbung der Oberfläche bereits bei sehr kurzen Pulsen von $t_{\text{puls}} = 1 \text{ ms}$ stark ausgeprägt. Bei $t_{\text{puls}} = 3 \text{ ms}$ und kurzen Pausenzeiten beginnt die Verfärbung der Elektroden von weiß nach dunkelgrau. Bei längeren Pulsen $t_{\text{puls}} = 5 \text{ ms}$ weisen die Elektroden für kurze Pausenzeiten $t_{\text{pause}} = 1 \text{ ms}$; 3 ms teilweise metallisch glänzende, aber auch tiefschwarze Bereiche auf.

Die unterschiedlichen Bereiche werden durch die inhomogene Geschwindigkeitsverteilung des Elektrolyten hervorgerufen. Die metallisch glänzenden Bereiche sind die Bereiche, über denen sich die Gegenelektrode befand und der Elektrolytaustausch nur schwach war. Hier konnte sich der Polierfilm aufbauen und eine glänzende Oberfläche erzeugen. In den schwarzen Bereichen war der Elektrolytaustausch schnell, so dass der Polierfilm nicht vollständig aufgebaut werden konnte und eine schwarze Schicht gebildet wurde. Bei längeren Pausenzeiten von $t_{\text{pause}} = 5 \text{ ms}$ ist die gesamte Elektrode schwarz gefärbt; bei Pausenzeiten von $t_{\text{pause}} = 10 \text{ ms}$ ist die Elektrode weiß und von starker Lochkorrosion aufgeraut. Verlängert sich die Pulsdauer auf 10 ms , sind die Elektroden für kurze Pausenzeiten von $t_{\text{pause}} = 1 \text{ ms}$ und 3 ms vollständig metallisch glänzend, erst bei einer Pause von $t_{\text{pause}} = 5 \text{ ms}$ treten schwarze Bereiche auf, die bei einer Pausenlänge von 10 ms fast die gesamte Oberfläche bedecken. Sind die Pulse lang genug und ist die Pause ausreichend kurz, so werden Polierbedingungen erreicht und es wird eine metallisch glänzende Oberfläche erhalten. Ändert sich jedoch das Puls-Pause-Verhältnis zu Gunsten der Pausenlänge, so wird nur noch eine schwarze oder eine weiße Elektrode erhalten. Der Polierfilm wird nicht mehr (vollständig) aufgebaut.

Wird die Stromdichte auf $i = 42 \text{ A/cm}^2$ erhöht, sind die Oberflächen bei kurzen Pulsen von $t_{\text{puls}} = 1 \text{ ms}$ vollständig weiß gefärbt, nur bei langen Pausenzeiten von 10 ms ist die Kornstruktur der Probe noch deutlich zu erkennen. Bei $t_{\text{puls}} = 3 \text{ ms}$ und $t_{\text{pause}} = 1 \text{ ms}$ sind einige Teile der Oberfläche schwarz, andere metallisch glänzend. Verlängert sich die Pause, ist die Oberfläche vollständig von der schwarzen Schicht überzogen und wird bei $t_{\text{pause}} = 10 \text{ ms}$ weiß. Wird die Pulsdauer auf 5 ms erhöht, ist die Oberfläche für sehr kurze Pausen $t_{\text{pause}} = 1 \text{ ms}$ vollständig metallisch glänzend. Schwarze Bereiche treten im Bereich mittlerer Pulspausen von 3 ms und 5 ms auf. Bei einer Pulspause von $t_{\text{pause}} = 10 \text{ ms}$ ist die Oberfläche zum Teil metallisch glänzend und zum Teil schwarz-grau belegt. Erreicht die Pulslänge 10 ms , ist die Oberfläche unabhängig von der Pausenlänge immer metallisch glänzend. Auch hier gilt wieder, ist der Puls im Vergleich zur Pause lang, wird eine polierte Oberfläche erhalten. Sind Puls und Pause in etwa gleich lang, ist die erhaltene Oberfläche schwarz. Wird die Pause viel länger als der Puls, ist die Oberfläche weiß.

Wie auch schon in Abbildung 49 zu sehen, lassen sich bei den Pulsexperimenten grundsätzlich drei unterschiedliche Oberflächenqualitäten nach dem ECM unterscheiden: Entweder weiß, schwarz oder metallisch glänzend. Alle weiteren Erscheinungsformen sind Misch- oder Übergangsformen dieser drei. Abbildung 55 zeigt REM-Aufnahmen dieser drei Oberflächentypen anhand der Elektroden mit 42 A/cm^2 aus Abbildung 54 in unterschiedlichen Vergrößerungen. Die Abbildung 55 a und b zeigen REM-Aufnahmen einer weißen Oberfläche. Es handelt sich hier um die Elektrode mit einer Puls-Pause-Kombination $t_{\text{puls}} / t_{\text{pause}} : 1 \text{ ms} / 1 \text{ ms}$. Deutlich erkennt man die starke Aufrauung der Oberfläche durch die Lochkorrosion. Die Löcher haben einen Durchmesser von ca. $0,5 \mu\text{m}$, teilweise bilden sich durch Aneinanderwachsen verschiedener Löcher Gräben von mehreren Mikrometern Länge.

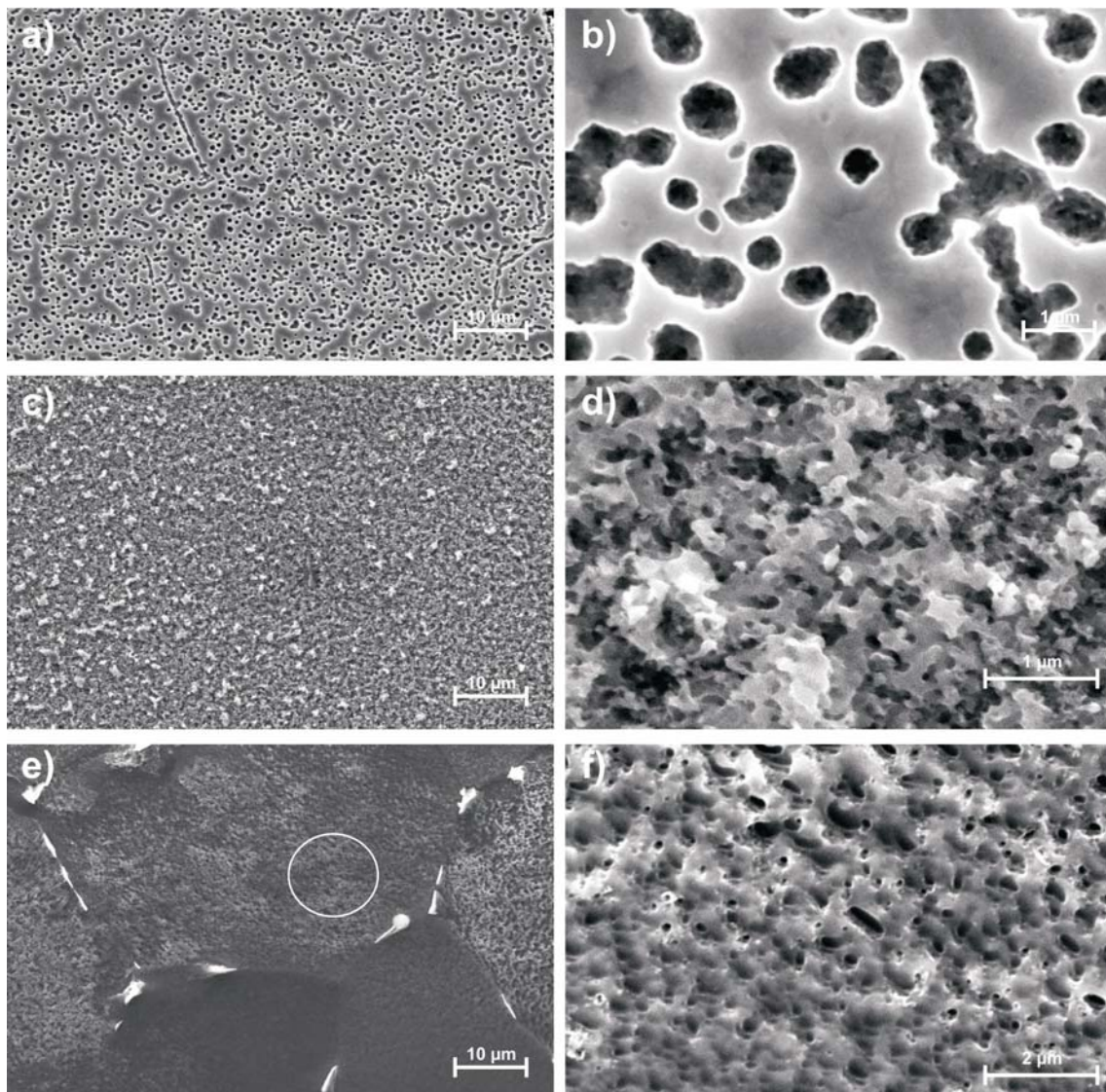


Abbildung 55: REM-Aufnahmen unterschiedlicher Elektrodenoberflächen nach 250 ECM-Pulsen mit 42 A/cm^2 aus Abbildung 54. a) und b) weiße Elektrodenoberfläche ($t_{\text{puls}} = 1 \text{ ms} / t_{\text{pau-}}$

$t_{se} = 1$ ms), c) und d) schwarze Elektrodenoberfläche (3 ms / 3 ms), e) und f) metallisch glänzende Elektrodenoberfläche (5 ms / 1 ms). Die weiße Färbung der Oberfläche wird durch starke Lochkorrosion hervorgerufen. Die Löcher sind in a) und b) deutlich zu erkennen. Die schwarze Oberfläche ist stark aufgeraut und besitzt einen fast schwammartigen Charakter (c und d). Die metallisch glänzende Oberfläche in e) ist teilweise glatt (unterer Bereich), teilweise aber noch aufgeraut (oberer Bereich). Abbildung f zeigt eine Vergrößerung des aufgerauten Bereichs (weißer Kreis).

Die schwarze Oberfläche in den Abbildung 55 c und d ($t_{puls} / t_{pause} : 3$ ms / 3 ms) zeigt sich im REM ebenfalls stark aufgeraut. Die Oberfläche ist gleichmäßig mit einer porösen, schwammartigen Schicht überzogen. Der Porendurchmesser liegt im Bereich von 100 nm. Schwarze, poröse Schichten wurden auch von S Moser [51] beim PECM von Eisen in NaNO_3 gefunden. Durch Stripping-Experimente in NaOH und ESCA-Messungen konnte er die Stöchiometrie dieser Schichten als Fe_3O_4 bestimmen. Moser fand ein Schichtwachstum nach $d \sim t^{1/2}$ und Schichtdicken von 1-100 nm aus Ladungsmessungen oder bis 30 nm aus XPS-Messungen.

Die metallisch glänzende Oberfläche in den Abbildung 55 e und f ($t_{puls} / t_{pause} : 5$ ms / 1 ms) ist teilweise glatt (unterer Bereich von e) und in manchen Bereichen noch aufgeraut (oberer Bereich in e). In der Vergrößerung in Abbildung 55 f (Bereich mit weißem Kreis aus e) zeigt sich noch immer die poröse Struktur der rauen Bereiche. Die Oberfläche erscheint allerdings nicht mehr schwammartig, wie in der Abbildung 55 d zu sein, der Poliereffekt hat die porösen Bereiche bereits größtenteils geglättet.

Abbildung 56 zeigt ein Modell für die Struktur der Oberfläche während gepulstem ECM von Eisen in NaNO_3 . Ist die Pulsdauer deutlich länger als die Pulspause, so kann sich der Polierfilm aufbauen. Selbst wenn ein einzelner Puls zu kurz ist, um den Polierfilm komplett aufzubauen kann sich der Polierfilm auch über mehrere Pulse entwickeln, da während der kurzen Pulspause die Produkte nur teilweise von der Anode abgewaschen werden. Nach vielen Pulsen wird so eine polierte, metallisch glänzende Oberfläche erhalten (Abbildung 56, linke Spalte).

Ist die Pulslänge in etwa gleich lang der Pausenlänge und kann der Polierfilm nur teilweise während eines Pulses aufgebaut werden, so werden die Produkte während

der Pause von der Anode abgewaschen. Eine Umwandlung der Fe_3O_4 -Schicht durch den Kontakt mit dem Elektrolyten in Fe_2O_3 geschieht jedoch nicht, da die Pause zu kurz ist. Im Laufe vieler Pulse akkumuliert Fe_3O_4 auf der Oberfläche und bildet dort eine schwarze, poröse Schicht (Abbildung 56, mittlere Spalte).

Wenn die Pulslänge viel kleiner als die Pausenlänge ist und die Pulslänge viel zu kurz ist, um Polierbedingungen zu erreichen, so findet während des Pulses nur Lochkorrosion statt. Da außer Sauerstoff fast keine Produkte entstehen, ist das Ergebnis nach vielen Pulsen unabhängig von der Länge der Pause. Es wird eine weißliche, Oberfläche erhalten, die durch die Lochkorrosion stark aufgeraut ist (Abbildung 56, rechte Spalte).

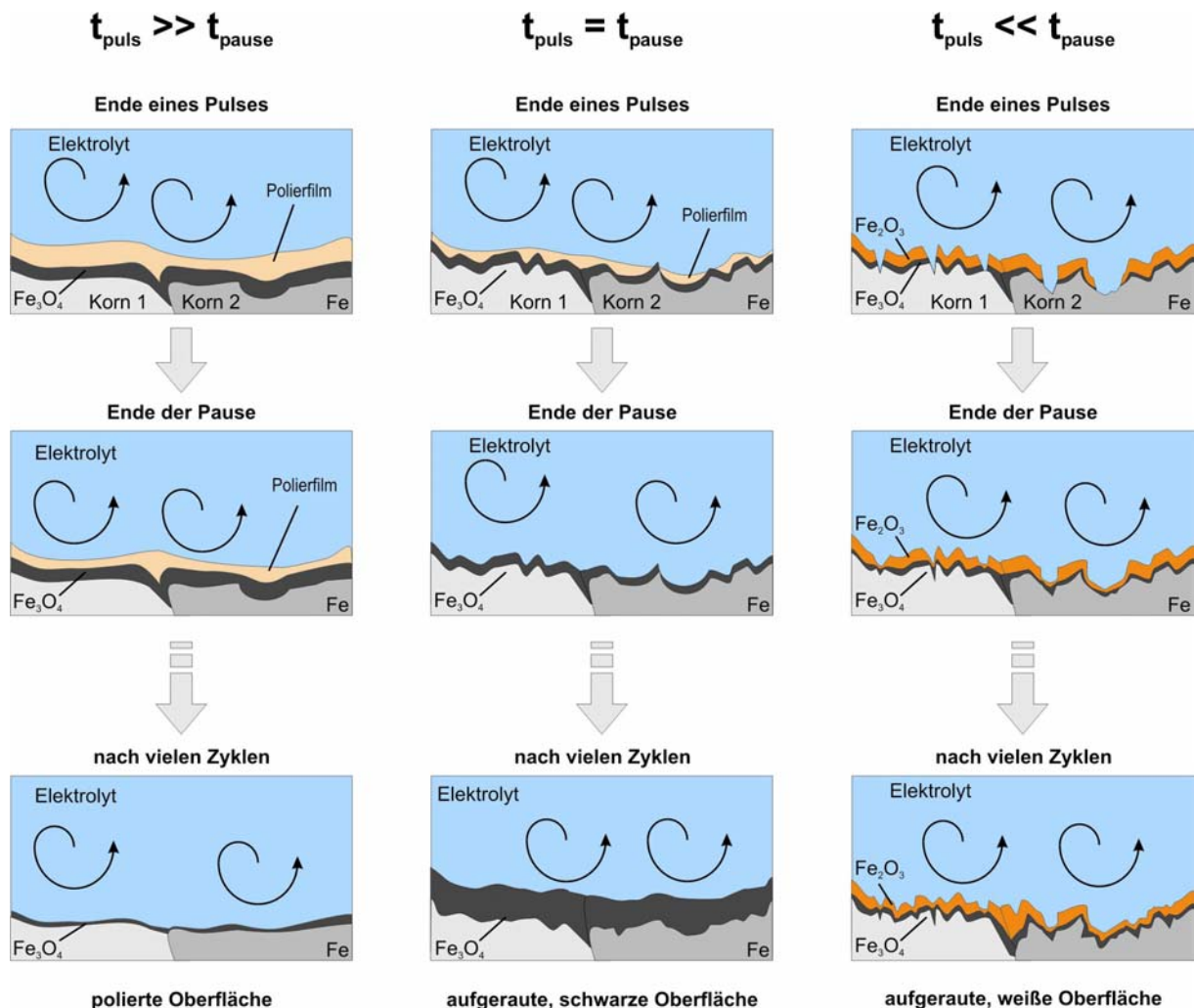


Abbildung 56: Modell für die Oberflächenstruktur während PECM von Fe in NaNO_3

Ist $t_{\text{puls}} \gg t_{\text{pause}}$ wird der Polierfilm während der Pulspause nur teilweise abgewaschen und der nachfolgende Puls beginnt unter Polierbedingungen. Es wird eine metallisch glänzende, glatte Oberfläche erhalten. Ist t_{puls} lang genug um den Polierfilm ansatz-

weise aufzubauen und sind t_{puls} und t_{pause} in etwa gleich lang, so beginnt am Ende eines Pulses gerade der Aufbau des Polierfilms und die Umwandlung von Fe_2O_3 in Fe_3O_4 . Während der Pause wird der Polierfilm vollständig abgewaschen. Die Pulspause ist aber so kurz, dass sich das Fe_3O_4 nicht zu Fe_2O_3 umwandeln kann und sich zu Beginn des nächsten Pulses noch auf der Oberfläche befindet. Das Fe_3O_4 akkumuliert als schwarze, poröse Schicht auf der Oberfläche. Ist $t_{\text{puls}} \ll t_{\text{pause}}$ kann der Polierfilm nicht aufgebaut werden, es findet hauptsächlich Lochkorrosion statt. Nach vielen Pulsen ergibt sich eine weiße, aufgeraute Oberfläche.

5.4.3. Kathodische Zwischenpulse

Zusätzlich zum Einsatz von gepulstem Strom werden in der industriellen Technik kathodische Pulse zwischen den anodischen Pulsen verwendet. Durch die kathodischen Pulse lassen sich Bearbeitungsqualität und Präzision des Verfahrens weiter erhöhen [73]. Grundsätzlich lassen sich unterschiedliche Möglichkeiten der Platzierung des kathodischen Pulses zwischen den anodischen Pulsen unterscheiden. Abbildung 57 zeigt drei mögliche Fälle. Der kathodische Puls kann direkt vor einem anodischen Puls erfolgen (Möglichkeit a), in der Pause zwischen zwei anodischen Pulsen (Möglichkeit b), oder aber direkt nach einem anodischen Puls (Möglichkeit c).

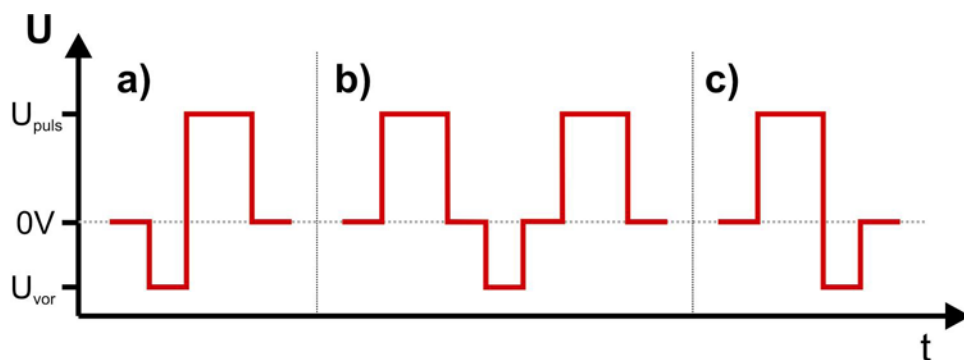


Abbildung 57: Schematische Darstellung unterschiedlicher Möglichkeiten zur Kombination von anodischen Pulsen mit kathodischen Zwischenpulsen. Der kathodische Puls kann direkt vor einem anodischen Puls erfolgen (Möglichkeit a), in der Mitte der Pause zwischen zwei anodischen Pulsen (Möglichkeit b), oder aber direkt nach einem anodischen Puls (Möglichkeit c).

Am interessantesten sind die beiden Extremfälle direkt vor und direkt nach einem anodischen Puls. Diese beiden Fälle wurden mit dem Pulsprogramm aus Abbildung

50 für untersucht. Es wurden Experimente mit zehn anodischen Pulsen durchgeführt und während der unterschiedlich langen Pulspausen ein aktives ($U_0 = -0,2 \text{ V}$) oder ein passives Potential ($U_0 = 1,0 \text{ V}$) angelegt. Die Pulsdauer der anodischen Pulse betrug $t_{\text{puls}} = 10 \text{ ms}$, das Potential $U = 10 \text{ V}$, es resultierte eine Stromdichte von $i = 33 \text{ A/cm}^2$ bei. Zwischen den anodischen Pulsen wurden kathodische Zwischenpulse entsprechend den Möglichkeiten a und c aus Abbildung 57 „gefeuert“. Die kathodischen Pulse hatten eine Länge von $t_{\text{kath}} = 10 \text{ ms}$ und ein Potential von $U_{\text{kath}} = -2 \text{ V}$. Die mittlere kathodische Stromdichte betrug dabei $i_{\text{kath}} = -1,3 \text{ A/cm}^2$, die Ladung entsprechend $q_{\text{kath}} = 13 \text{ mC/cm}^2$.

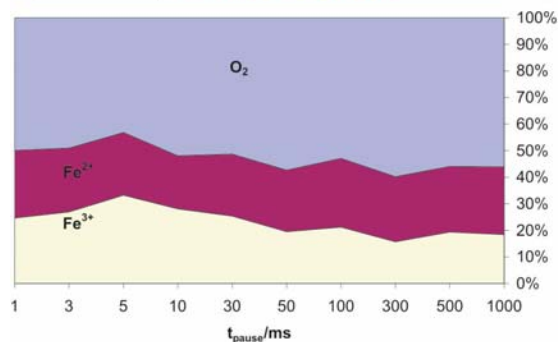
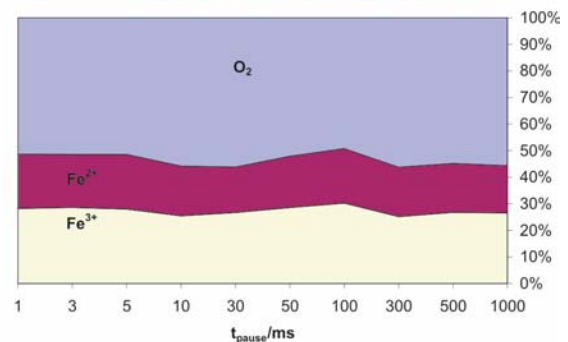
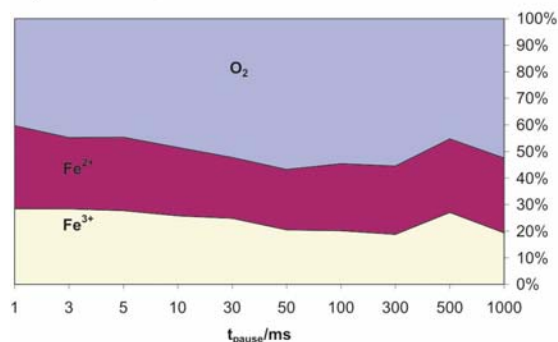
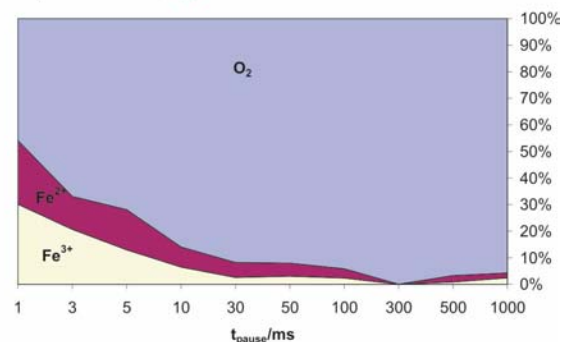
a) Puls a, **aktive Pause**b) Puls a, **passive Pause**c) Puls c, **aktive Pause**d) Puls c, **passive Pause**

Abbildung 58: Mittlere Stromausbeute potentiostatischer Pulsserien mit kathodischen Zwischenpulsen. Zehn Pulse: Anodische Pulse: $U_{\text{puls}} = 10 \text{ V}$, $i = 33 \text{ A/cm}^2$, $t_{\text{puls}} = 10 \text{ ms}$.

Kathodische Pulse. $U_{\text{kath}} = -2,0 \text{ V}$, $i_{\text{kath}} = -1,3 \text{ A/cm}^2$, $t_{\text{kath}} = 10 \text{ ms}$

Es wurden die Möglichkeiten a und c aus Abbildung 57 verwendet. In den Pulspausen mit einer Länge von $1 \text{ ms} \leq t_{\text{pause}} \leq 1000 \text{ ms}$ wurde entweder ein aktives Potential von $U_0 = -0,2 \text{ V}$ (a und c) oder passives Potential von $U_0 = 1,0 \text{ V}$ (b und d) angelegt. Im Fall der aktiven Pulspause unterscheiden sich die Ergebnisse unabhängig von der Position des Zwischenpulses nur unwesentlich von den Ergebnissen ohne Zwischenpuls in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** Liegt bei einer passiven Pulspause der kathodische Puls direkt vor dem anodischen Puls (b) ist die Stromausbeute genauso hoch, wie für eine aktive Pulspause (a). Erfolgt der kathodische Puls

jedoch direkt nach dem anodischen Puls, wird während der Pause wieder neues Oxid gebildet und die Stromausbeute sinkt bei längeren Pausen stark ab.

Abbildung 58 zeigt die mittleren Stromausbeuten für die unterschiedlichen Bedingungen. Liegt während der Pulspause ein aktives Potential an, ist das Ergebnis von der Lage des kathodischen Zwischenpulses unabhängig (Abbildung 58 a und c). Die Stromausbeuten sind für beide Experimente fast identisch und liegen bei ca. 50-60 %. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit den Messungen Abbildung 51, anodischen Pulsserien ohne kathodische Zwischenpulse. Bei den Experimenten mit kathodischem Zwischenpuls ist lediglich der Fe^{2+} -Anteil etwas höher. Auf der zunächst aktiven Eisenoberfläche wird während der Pulse Fe_3O_4 gebildet, das durch die kathodischen Pulse reduziert wird (Abbildung 59 a, b). Dabei besteht kein Unterschied, ob der kathodische Puls vor oder nach dem anodischen Puls erfolgt, da zu Anfang der anodischen Pulse die Oberfläche immer oxidfrei ist. Entweder wird das Oxid direkt vor (Abbildung 59 a), oder direkt nach dem anodischen Puls reduziert (Abbildung 59 b). Durch das aktive Pausenpotential bleibt die Oberfläche auch im zweiten Fall bis zum nächsten anodischen Puls oxidfrei.

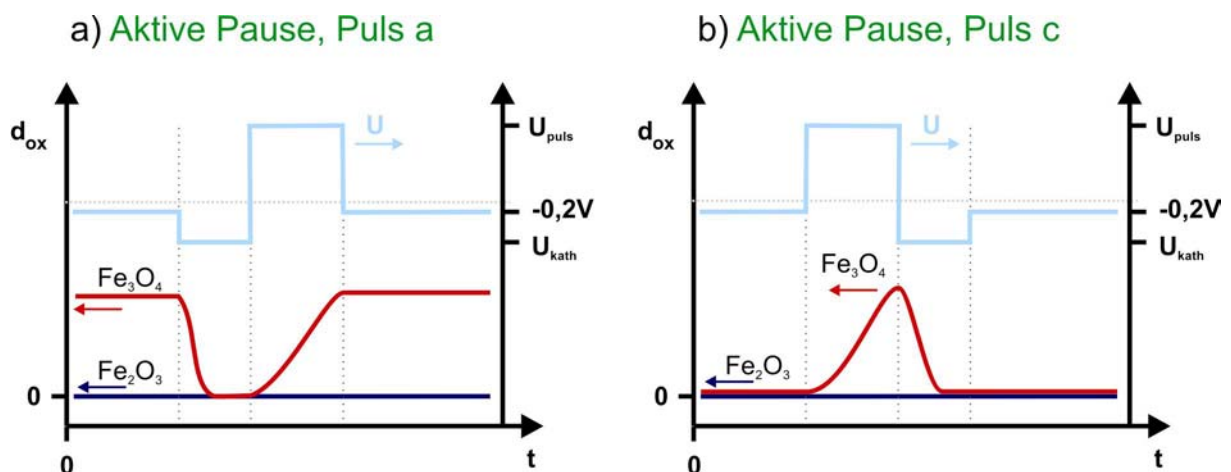


Abbildung 59: Schematische Darstellung der Oxidschichtdicken im Verlauf des PECM mit kathodischem Zwischenpuls und aktivem Potential in der Pulspause. Durch die kathodischen Pulse und das aktive Potential in der Pulspause liegt zu Beginn des anodischen Pulses immer eine oxidfreie Eisenoberfläche vor. Die Lage des kathodischen Pulses hat hier keinen Einfluss auf die Stromausbeute.

Liegt in der Pulspause jedoch ein passives Potential an (Abbildung 58 b und d), ändern sich die Ergebnisse deutlich mit der Lage des kathodischen Zwischenpulses.

Erfolgt der kathodische Puls direkt vor dem anodischen Puls (Möglichkeit a), so ist die Stromausbeute beinahe identisch mit der für eine aktive Pulspause erhaltenen Stromausbeute (Abbildung 58 a). Das in der Pause gebildete Oxid wird durch den kathodischen Vorpuls reduziert, so dass zu Beginn des anodischen Pulses eine oxidfreie, aktive Oberfläche vorliegt. Zusätzlich kann es durch das hohe kathodische Potential zu einer Inkorporation von atomarem Wasserstoff in das Eisen kommen.

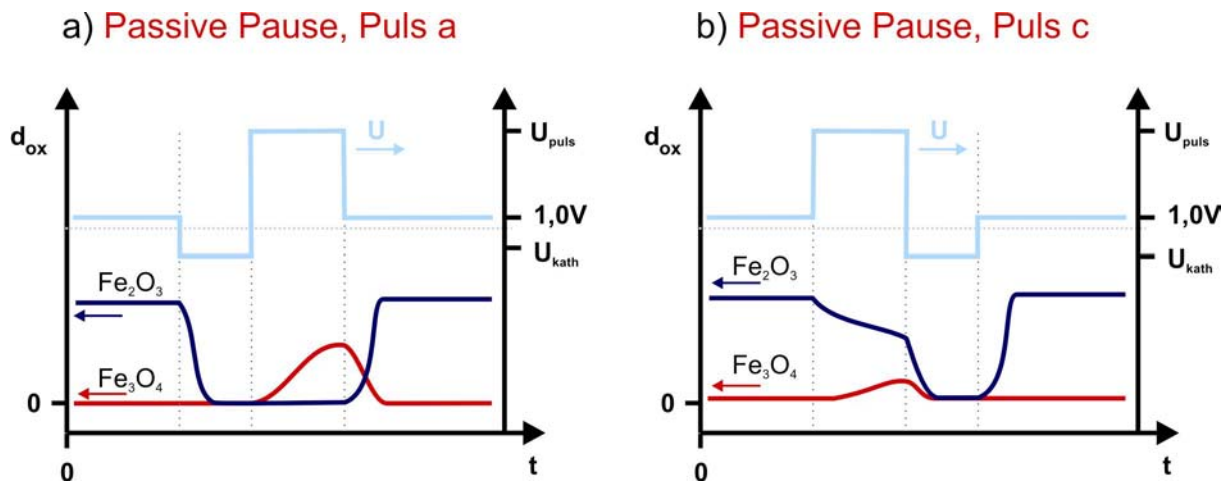


Abbildung 60: Schematische Darstellung der Oxidschichtdicken im Verlauf des PECM mit kathodischem Zwischenpuls und passivem Potential in der Pulspause. Liegt der kathodische Puls direkt vor dem anodischen Puls (a), ist die Anode zu Beginn des anodischen Pulses oxidfrei und eine hohe Stromausbeute wird erreicht. Liegt der kathodische Puls jedoch direkt nach dem anodischen Puls, bzw. vor der Pause (b), wird während der Pulspause Fe_2O_3 auf der Anode gebildet. Zu Beginn des anodischen Pulses liegt damit immer eine oxidbedeckte Elektrode vor, so dass die erzielten Stromausbeuten gering sind.

Liegt der kathodische Puls jedoch direkt nach dem anodischen Puls und damit vor der Pause, fällt die Stromausbeute ab einer Pausenlänge von $t_{pause} = 5$ ms stark ab. Das Ergebnis ist vergleichbar mit dem Ergebnis ohne kathodische Zwischenpulse aus Abbildung 51. Der Polierfilm wird in der Pulspause vollständig von der Elektrode abgewaschen. Im direkten Kontakt mit dem Elektrolyten wird durch das passive Potential Oxid auf der Anode gebildet. Zu Beginn des anodischen Pulses liegt dann eine oxidbedeckte Elektrode vor, auf der zunächst nur Sauerstoffentwicklung und Lochkorrosion stattfinden. Der kathodische Zwischenpuls hat unter diesen Umständen keinen Einfluss auf den nachfolgenden anodischen Puls. Die Stromausbeute für die Eisenauflösung ist dementsprechend gering.

Ist die Pulspause ausreichend kurz ($t_{\text{pause}} \leq 5 \text{ ms}$), wird der Polierfilm während der Pulspause nicht von der Elektrode abgewaschen, so dass diese nicht in direktem Kontakt mit dem Elektrolyten steht. Es bildet sich daher in den Pulspausen trotz des passiven Potentials kein Fe_2O_3 auf der Oberfläche (Abbildung 61 a, b). Die erzielten Stromausbeuten sind damit für kurze Pulspausen unabhängig von der Position des kathodischen Pulses und vom angelegten Potential. Im Vergleich zu den Ergebnissen ohne kathodischen Vorpuls in Abbildung 51 sinkt die Stromausbeute bereits bei Pausen von $t_{\text{pause}} > 1 \text{ ms}$ deutlich ab, während ohne Zwischenpuls die Stromausbeute erst nach Pausen von $t_{\text{pause}} > 10 \text{ ms}$ absinken. Der Grund dafür ist, dass der Polierfilm auch während des kathodischen Zwischenpulses abgewaschen wird und sich so das Zeitintervall zwischen zwei anodischen Pulsen vergrößert.

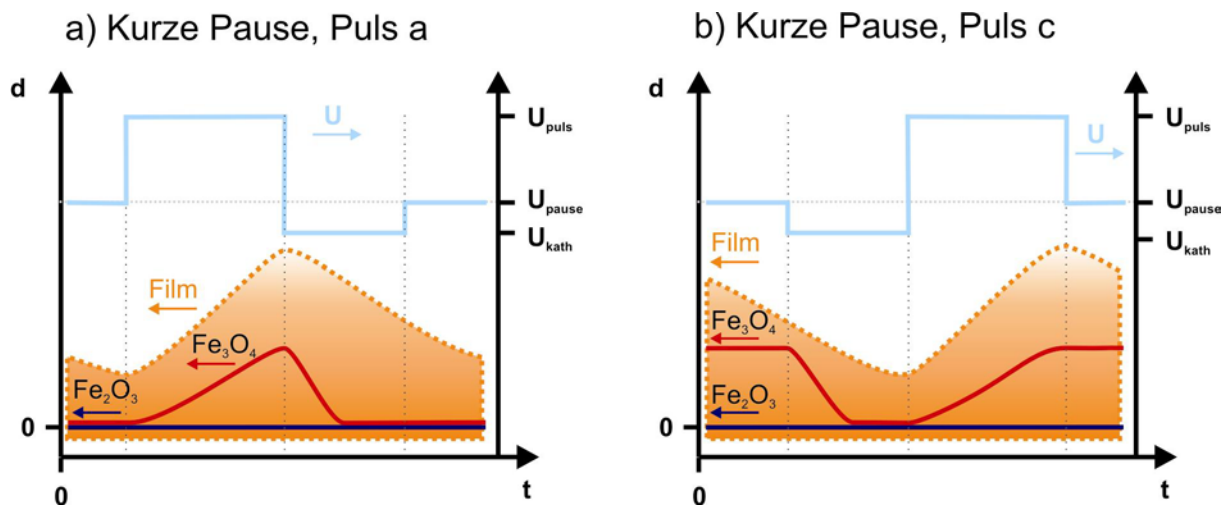


Abbildung 61: Schematische Darstellung der Oxidschichtdicken und der Polierfilmdicke im Verlauf des PECM mit kathodischem Zwischenpuls für kurze Pulspausen. In den kurzen Pulspausen wird der Polierfilm nicht vollständig von der Anode abgewaschen, so dass diese nicht in direktem Kontakt mit dem Elektrolyten steht. Das während der Pause anliegende Potential hat daher keinen Einfluss auf die Stromausbeute.

Durch den Einsatz der Zwischenpulse werden Stromausbeute und Oberflächenqualität beim ECM erhöht. Die kathodischen Zwischenpulse reduzieren die vorhandenen Oxidschichten auf der Anodenoberfläche, so dass die Lochkorrosion in der ersten Phase der ECM-Pulse schwächer ausfällt (vgl. Kapitel 5.3.1). Zusätzlich werden auch die unter bestimmten Umständen gebildeten schwarzen, porösen Deckschichten reduziert und so beseitigt. Um die Bearbeitungszeit eines Werkstückes in der

Produktion zu erhöhen, ohne auf die Vorteile der kathodischen Pulse zu verzichten, kann es auch ausreichend sein, kathodische Pulse nur nach mehreren anodischen Pulsen durchzuführen, um die Anode von eventuell gebildeten Deckschichten zu befreien.

5.5. Kornabhängigkeit des ECM-Abtrags

Zur Vorbehandlung der Eisenproben vor den ECM-Experimenten gehört nach dem Schleifen entweder das chemische oder das elektrochemische Polieren der Oberfläche (Kapitel 3.4.1). Bereits die vergleichsweise kleinen Abträge beim chemischen oder elektrochemischen Polieren zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der kristallographischen Orientierung der Körner. Bei den Experimenten zur Kornabhängigkeit wurden die Präparation und die EBSD-Messungen von A. Schreiber durchgeführt. Die AFM-Charakterisierung geschah während eines Forschungsaufenthaltes in Budapest, an der ungarischen Akademie der Wissenschaften.

5.5.1. Chemisches Polieren

Abbildung 62 zeigt die Topographie einer chemisch polierten polykristallinen Eisenprobe. Die kristallographischen Orientierungen der Körner wurden durch EBSD ermittelt. Es handelt sich nicht um wohldefinierte, niedrig indizierte Orientierungen, sondern um zufällige Anordnungen der Körner. Aus Gründen der Einfachheit wurden die Körner ihrer Hauptorientierung zugeordnet. Die einzelnen Körner sind deutlich voneinander zu unterscheiden. Während die Körner mit (001)-Orientierung nahezu gleich hoch sind, ist das Korn 4 mit (101)-Orientierung ca. 500 nm höher als die anderen. Das Korn hat sich also langsamer aufgelöst als die umliegenden Körner mit (001)-Orientierung. Die Geschwindigkeit der Auflösung ist damit abhängig von der kristallographischen Orientierung eines Kornes. Auch die Körner 1, 2 und 3, deren Orientierung sehr ähnlich ist, haben sich unterschiedlich schnell aufgelöst, auch wenn die Unterschiede im Vergleich zu Korn 4 nicht so groß sind. Die Struktur der Korngrenzen zwischen diesen Körnern ist stark unterschiedlich. Der Linescan 1 zwischen den Körnern 1 und 2 zeigt einen Graben mit einer Breite von 7,3 nm und einer Tiefe von 65 nm als Korngrenze. Die Korngrenze hat sich lokal schneller aufgelöst, als die beiden Körner. Dies kann z.B. durch Segregation von Verunreinigungen an den

Korngrenzen während des Herstellungsprozesses und daraus resultierende schnelle Auflösung hervorgerufen werden.

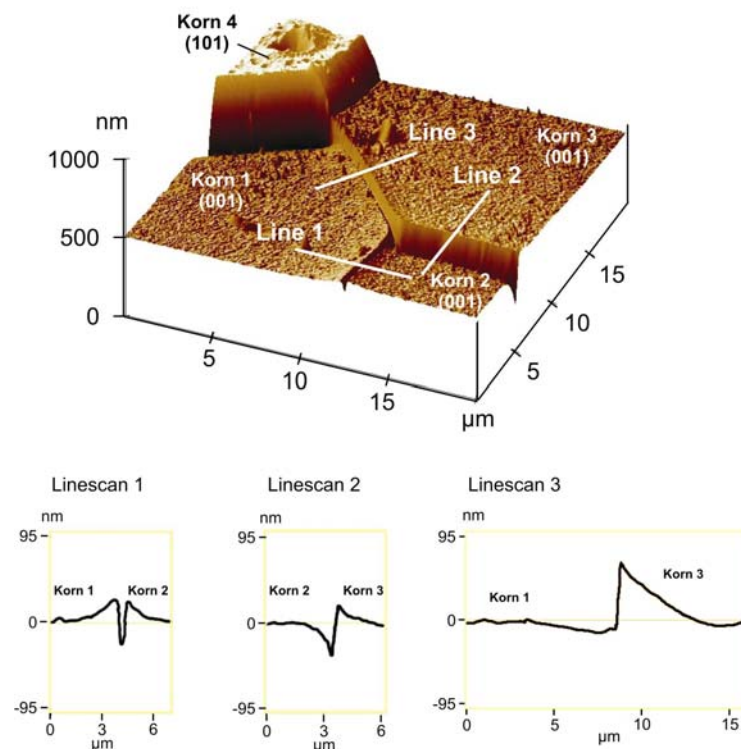


Abbildung 62: AFM-Aufnahme einer Eisenprobe nach chemischem Polieren im Polierbad aus Tabelle 1 für eine Dauer von 120 s. Die Kornorientierung wurde durch EBSD ermittelt. Die unterschiedlichen Körner sind aufgrund ihrer Höhenunterschiede deutlich zu erkennen. Ihre Auflösungsgeschwindigkeit ist von der kristallographischen Orientierung abhängig. Die Linescans zeigen die Struktur der Korngrenzen; Es treten verschiedene Arten von Gräben (Line 1, 2) und Stufen (Line 3) auf.

Im Linescan 2 zwischen den Körnern 2 und 3 bildet die Korngrenze ebenfalls einen Graben. Im Unterschied zur Korngrenze in Linescan 1 ist der Graben hier unsymmetrisch. Das Korn 2 hat sich schneller aufgelöst als das Korn 3 und bildet somit den Graben, während Korn 3 eine Stufe bildet. Obwohl beide Körner eine ähnliche Orientierung besitzen, ist die Korngrenze unsymmetrisch. Noch größer ist der Unterschied im Verhalten der Körner 3 und 1. Zwischen den Körnern hat sich eine Stufe von 90 nm Höhe ausgebildet, deren Wand fast senkrecht auf das Korn 1 abfällt. Korn 1 hingegen ist eben und zeigt kein auffälliges Verhalten, wie z.B. Absenkungen oder Erhöhungen, an der Korngrenze zu Korn 3.

Die Rauigkeiten der einzelnen Körner wurden in separaten Messungen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 gezeigt. Während die Körner mit (001)-Orientierung relativ niedrige Rauigkeiten von $R_a = 3 - 8,6$ nm besitzen, ist die Rauigkeit des Korns 4 mit $R_a = 17,6$ nm wesentlich größer.

Tabelle 7: Rauigkeiten der Körner in einem Scanbereich von $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$

Korn	Orientierung	Rauhigkeit R_a	Atomdichte [90]
1	(001)	8,6 nm	$1,22 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
2	(001)	2,9 nm	$1,22 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
3	(001)	5,9 nm	$1,22 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
4	(101)	17,6 nm	$1,73 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
	(111)		$1,88 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

5.5.2. Elektropolieren

Auch beim Elektropolieren der Eisenproben beeinflussen die unterschiedlichen Orientierungen das Ergebnis deutlich. Abbildung 63 zeigt die Topographie einer Eisenprobe nach Elektropolieren für 120 s bei 200 mA/cm^2 im Elektrolyten aus Tabelle 1.

Die Höhendifferenzen zwischen den einzelnen Körnern sind deutlich kleiner als beim chemischen Polieren. Die Körner wurden insgesamt eher homogen abgetragen. Die Körner 1 und 2 besitzen unterschiedliche Orientierungen von (111), Korn 1, und (101), Korn 2. Trotzdem sind beide im Vergleich zu Korn 3 gleich hoch, während Korn 3, das auch eine (111)-Orientierung besitzt, deutlich höher liegt. Die Körner 1 und 2 haben sich also etwa gleich schnell aufgelöst, während sich Korn 3 langsamer aufgelöst hat. Die Korngrenze zwischen Korn 1 und Korn 2 bildet einen schmalen Wall von 22 nm Höhe und 6,5 nm Breite. Die Korngrenze zwischen Korn 2 und Korn 3 ist eine Stufe von 33 nm Höhe. Es hat sich hauptsächlich Korn 2 aufgelöst und einen Graben vor der Stufe gebildet, während Korn 3 insgesamt deutlich höher liegt. Auch die Korngrenze zwischen Korn 1 und Korn 3 bildet eine Stufe, bei der Korn 3 höher liegt, als Korn 1.

Auch wenn hier eine direkte Zuordnung von kleinen oder großen Auflösungsge-
schwindigkeiten oder bestimmten Strukturen der Korngrenzen zu den
kristallographischen Orientierungen nicht möglich war, zeigte sich trotzdem eine
deutliche Abhängigkeit der Oberflächenqualität von der Kornorientierung.

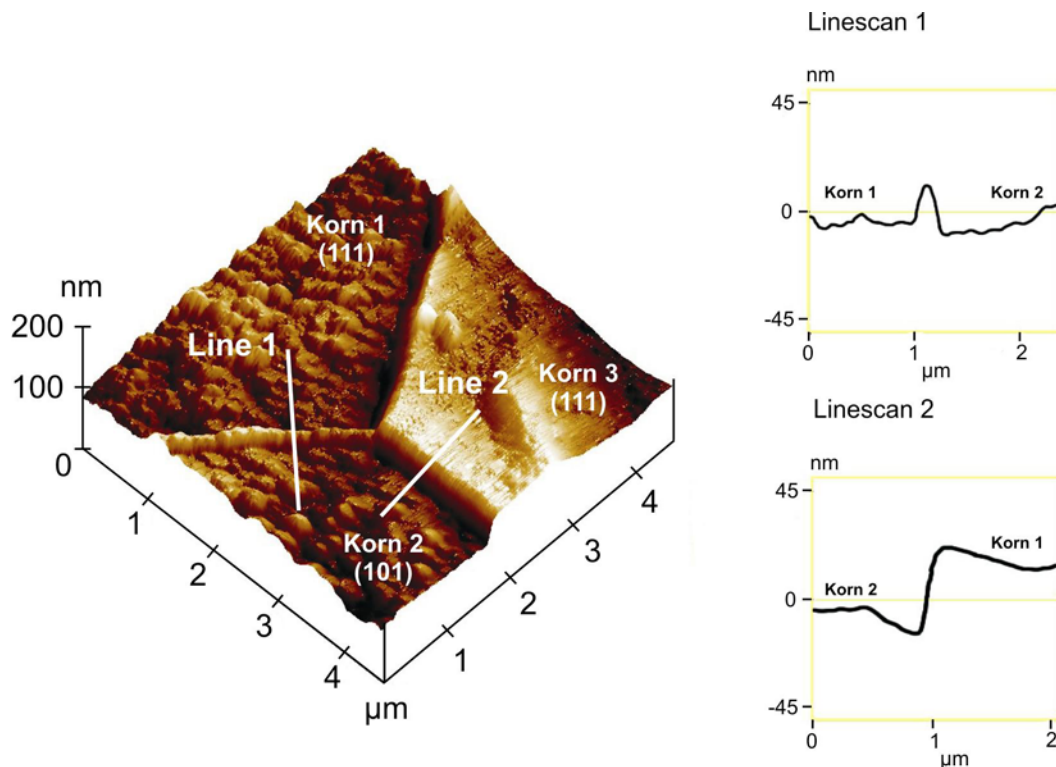


Abbildung 63: AFM-Aufnahme einer Eisenprobe nach Elektropolieren für eine Dauer von 120 s bei einer Stromdichte von 200 mA/cm^2 im Elektrolyten aus Tabelle 1. Die Kornorientierung wurde durch EBSD ermittelt. Die einzelnen Körner lassen sich klar unterscheiden. Die Korngrenze zwischen Korn 1 und Korn 2 bildet einen Wall, während die Korngrenze zwischen Korn 2 und Korn 3 eine Stufe bildet.

5.5.3. PECM im Flachkanal

Abbildung 64 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme (links) und die mit AFM be-
stimmte Topographie (rechts) einer Armco-Eisenprobe, die von S. Moser bei der Fa.
Bosch mit PECM bei 40 A/cm^2 bearbeitet wurde. Im lichtmikroskopischen Bild ist die
große Rauigkeit der Probe zu erkennen. Einzelne Körner lassen sich identifizieren.
Daraus muss geschlossen werden, dass die Parameter des Pulsprogramms nicht
optimal aufeinander abgestimmt waren. Auch im AFM lassen sich die große Rauig-
keit und einzelne Körner (weiß nachgezeichnet) erkennen. Die Korngrenzen

zwischen den einzelnen Körnern sind jedoch nicht als ausgeprägte Strukturen zu erkennen, sondern bilden Vertiefungen rund um die Körner. Die Korngrenzen werden bei den hohen Stromdichten bevorzugt aufgelöst. Da sich an den Korngrenzen Fremdpartikel, wie z.B. Eisencarbide und oxidische Einschlüsse ansammeln, wurde von S. Moser der Erosions-Korrosionsmechanismus von T. Haisch [38], vorgeschlagen.

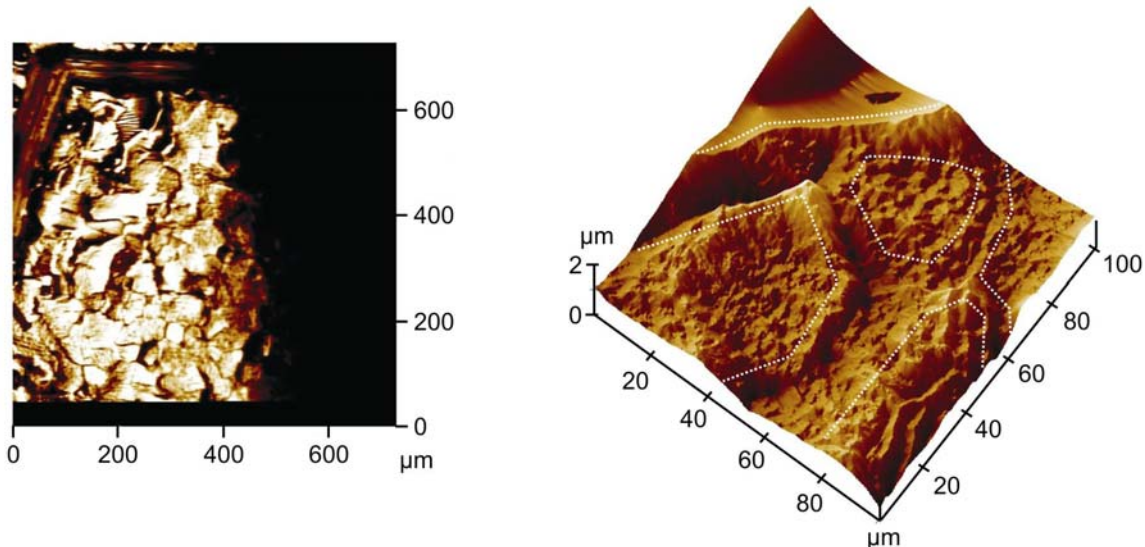


Abbildung 64: Lichtmikroskopische Aufnahme (links) und AFM-Aufnahme (rechts) einer Eisenprobe nach PECM bei 40 A/cm^2 . Bearbeitet bei der Fa. Bosch von S. Moser [51]. Die Oberfläche der Probe ist sehr rau und die einzelnen Körner deutlich zu unterscheiden (links). Auch im AFM (rechts) sind die Körner zu erkennen (weiße Linien). Die Korngrenzen zwischen den Körnern wurden bevorzugt aufgelöst.

5.5.4. PECM in der Mikrozele

Die Kornorientierungen der polykristallinen Eisenproben beeinflussen auch die Ergebnisse beim gepulsten ECM in der Mikrozele. Abbildung 65 zeigt REM-Aufnahmen von Eisenproben nach PECM mit unterschiedlichen Parametern. Die Gefügestruktur des Eisens ist in beiden Aufnahmen deutlich zu erkennen. Manche Körner erscheinen sehr glatt (oberer Bereich in der linken Aufnahme), während andere von einer raue, poröse Oberfläche zeigen. Interessanterweise liegen poröse und glatte Körner direkt nebeneinander ohne sich gegenseitig zu beeinflussen. Wäre eine ungleichmäßige Geometrie der Kapillare, z.B. durch bevorzugte Ausbildung des Polierfilms in Regionen mit schlechtem Elektrolytaustausch, der alleinige Grund für die

Topographieunterschiede, dann wären die glatten und rauen Bereichen nicht so scharf voneinander getrennt und die Grenzen würden nicht zwangsläufig genau an den Korngrenzen verlaufen. Die unterschiedlichen Topographien müssen folglich durch unterschiedliche Auflösungsgeschwindigkeiten der Körner hervorgerufen werden. Die Körner befinden sich je nach Orientierung in unterschiedlichen Phasen des Schichtaufbaus (Lochkorrosion, Ausbildung des Polierfilms, vgl. Abbildung 47), was sich besonders deutlich in der Abbildung 65 rechts zeigt: Das linke Korn ist glatt mit wenigen kleinen Löchern, während die beiden mittleren Körner sehr rau sind. Das rechte Korn hingegen weist einige Löcher und eine leichte Aufrauung auf.

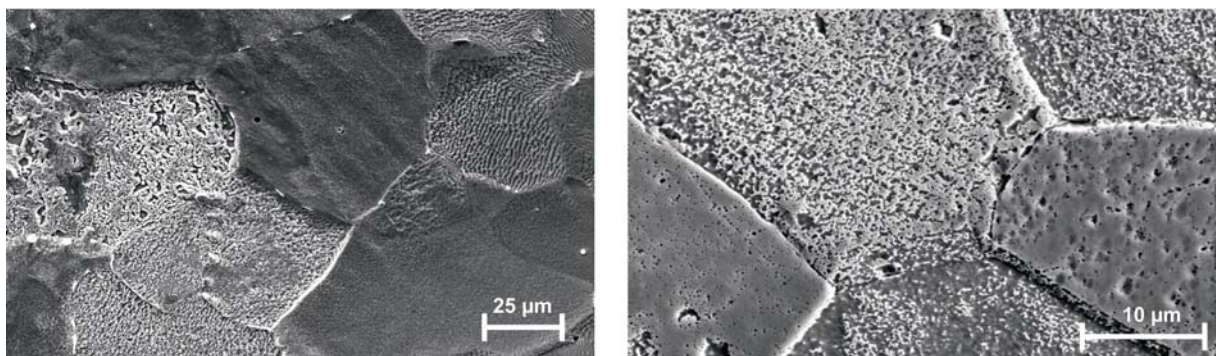


Abbildung 65: REM-Aufnahmen von Eisenproben nach PECM in der Mikrozelle bei 33 A/cm^2 und unterschiedlichen Pulsparametern. In beiden Fällen ist die Gefügestruktur der Probe deutlich zu erkennen. Manche Körner sind sehr glatt, während andere stark aufgeraut sind, bzw. von einer porösen Deckschicht überzogen sind.

Unterschiede in der Oxidschicht könnten der Grund für das unterschiedliche Verhalten der Körner sein. A. Schreiber konnte eine Abhängigkeit der Sauerstoffentwicklung auf Eisen von der Kornorientierung nachweisen [91].

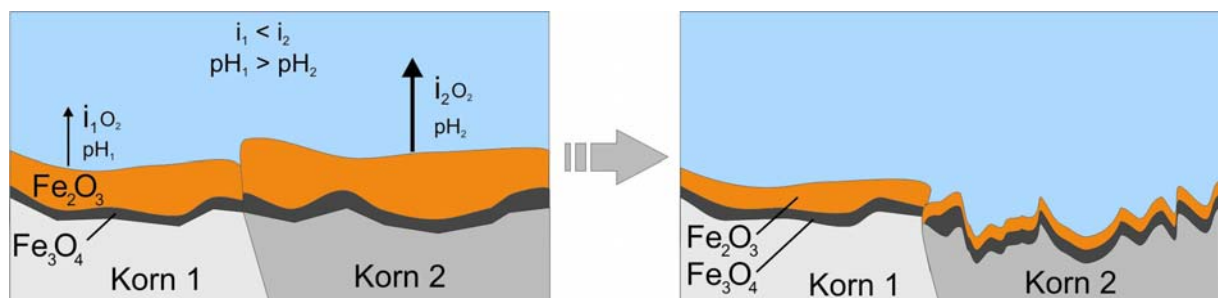


Abbildung 66: Schematisches Modellbild für die kernabhängige Aufrauung der Oberfläche. Auf Korn 2 ist die Sauerstoffentwicklung stärker als auf Korn 1. Die Ansäuerung und die resul-

tierende Lochkorrosion sind hier viel größer, so dass Korn 2 im Vergleich zu Korn 1 stärker aufgeraut wird.

Findet auf einem Korn starke Sauerstoffentwicklung statt, ist die Ansäuerung des Elektrolyten vor der Oberfläche größer und es findet mehr Lochkorrosion statt, die Oberfläche wird stark aufgeraut. Ist die Sauerstoffentwicklung hingegen schwach, ist die Aufrauung durch die Lochkorrosion kleiner, die erhaltene Oberfläche ist glatter. Abbildung 66 zeigt das entsprechende, schematische Modellbild.

5.5.5. Kornabhängigkeit bei DC-Experimenten

Wird die Länge von ECM-Einzelpulsen größer, als zum Erreichen des stationären Zustands benötigt ($t_{\text{puls}} = 300 \text{ ms}$ in Kapitel 5.3.1), zeigt sich ebenfalls eine Abhängigkeit der Auflösung von der Kornorientierung. Abbildung 67 zeigt lichtmikroskopische Bilder und REM-Aufnahmen von Eisenelektroden nach Einzelpulsen mit $i = 33 \text{ A/cm}^2$ und einer Dauer von 500 ms bzw. 1000 ms.

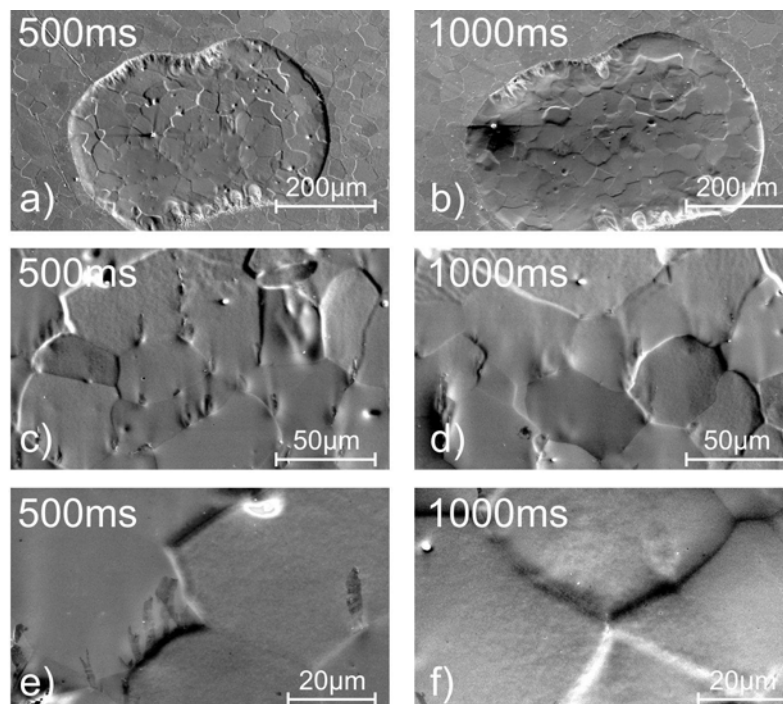


Abbildung 67: Lichtmikroskopische Aufnahmen (a, b) und REM-Aufnahmen (c – f) von Eisenelektroden nach potentiostatischen ECM-Einzelpulsen mit $i = 33 \text{ A/cm}^2$ mit unterschiedlicher Dauer (500 ms, links und 1000 ms rechts). Sowohl in den lichtmikroskopischen Aufnahmen als auch in den REM-Aufnahmen ist die Kornstruktur der Probe gut zu

erkennen. Die Körner haben sich unterschiedlich schnell aufgelöst (e, f). Die Korngrenzen bilden deutliche Stufen zwischen den Körnern.

Im Lichtmikroskop (a, b) und im REM (c – f) ist die Kornstruktur der Probe gut zu erkennen. Besonders in der starken Vergrößerung in den Abbildungen e und f werden die unterschiedlichen Höhen der Körner deutlich. Die Korngrenzen zwischen den Körnern bilden steil abfallende Stufen. Alle Körner sind in sich glatt und eben, nur die Korngrenzen, bzw. die Höhenunterschiede zwischen den Körnern erzeugen eine Rauigkeit. Die intragranulare Rauigkeit, die durch die Lochkorrosion zu Beginn eines Pulses, oder während gepulstem ECM hervorgerufen wird (Abbildung 47 d), wird bei diesen langen Pulszeiten durch eine intergranulare Rauigkeit ersetzt. Um die Auflösungsgeschwindigkeit der Körner mit ihrer kristallographischen Orientierung zu korrelieren, wurden EBSD-Messungen durchgeführt. Abbildung 68 (links) zeigt eine REM-Aufnahme einer Eisenprobe nach einem ECM-Puls ($t_{\text{puls}} = 1000 \text{ ms}$, $i = 33 \text{ A/cm}^2$) mit einem EBSD-Mapping (rechts) des gleichen Bereichs. Die Pfeile dienen zur Orientierung auf der Probe.

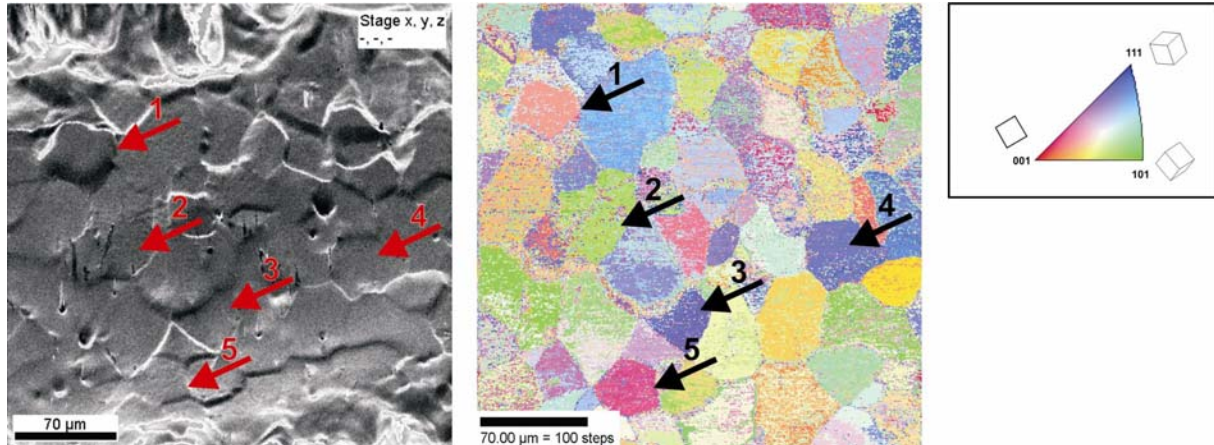


Abbildung 68: REM-Aufnahme einer Eisenprobe (links) nach einem ECM-Puls von $t_{\text{puls}} = 1000 \text{ ms}$ und $i = 33 \text{ A/cm}^2$. In der Mitte ist ein EBSD-Mapping des gleichen Bereichs gezeigt. Die Färbung der Körner gibt ihre kristallographische Orientierung nach der Legende (rechts) an. Spezielle Körner sind mit Pfeilen markiert. Tendenziell liegen die Körner nahe einer (001)-Orientierung (rot) höher, haben sich also langsamer aufgelöst, als die Körner nahe (111) (blau).

Grundsätzlich stellen sich EBSD-Messungen in Bereichen, die unter ECM-Bedingungen mit der Mikrokapillare bearbeitet wurden, als schwierig dar. Aufgrund

der geometrischen Anordnung in der Kapillare werden lochförmige Vertiefungen erzeugt, an deren Rand die Elektronen gestreut werden. Die Tiefe dieser Löcher ist nicht homogen, da der Abtrag direkt unterhalb der Gegenelektrode am größten ist und am Rand der Kapillare am schwächsten. Weiterhin ist die Rauigkeit der Oberfläche in den Löchern sehr groß, so dass es auch dadurch zu Störungen der Messungen kommt. Die relative schlechte Qualität der EBSD-Messung lässt sich an dem starken Rauschen in Abbildung 68 (Mitte) erkennen.

Pfeil 1 in Abbildung 68 zeigt auf ein Korn nahe (001)-Orientierung. Dieses Korn hat sich langsamer aufgelöst als die umliegenden Körner und steht im Vergleich zur Umgebung deutlich aus der Oberfläche heraus. Die Körner mit (111)-Orientierung (Pfeile 3, 4) haben sich schneller aufgelöst und liegen somit tiefer als die umliegenden Körner. Pfeil 2 zeigt auf ein Korn mit (101)-Orientierung, das in seiner Abtragungsgeschwindigkeit etwa in der Größenordnung der (111)-Körner liegt. Die Körner vor dem Pfeil 5, die wiederum mehrheitlich (001)-orientiert sind, liegen höher als ihre Umgebung.

Die Auflösungsgeschwindigkeit der unterschiedlichen kristallographischen Orientierungen unter ECM-Bedingungen in NaNO_3 lässt sich danach in folgende Reihenfolge bringen

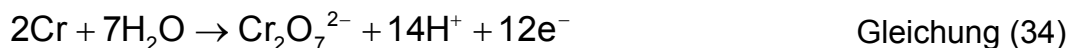
$$(111) > (101) > (001).$$

Die Auflösungsgeschwindigkeit korreliert mit der Oberflächenatomdichte der einzelnen Orientierungen in Tabelle 7. Die Oberflächenatomdichte nimmt, wie die Auflösungsgeschwindigkeit, in der Reihenfolge (111) > (101) > (001) ab; wobei der Unterschied Oberflächenatomdichte und Auflösungsgeschwindigkeit zwischen (111) und (101) nur klein ist. Eine entsprechende Abhängigkeit zeigt sich auch bei der aktiven Auflösung von Eisen in Acetatpuffer mit pH 6 in der Nähe des Fladepotentials [92]. Das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Kornorientierungen liegt in ihren Unterschieden z.B. im Feldverlauf auf den Körner, der Helmholtzschicht, der Austrittsarbeit, oder der Anionenadsorption begründet. Sicherlich sind auch weitere kornabhängige Unterschiede denkbar, die hier aber nicht abschließend diskutiert werden können.

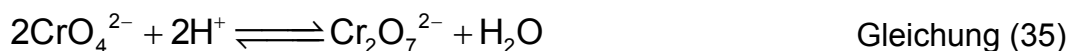
5.6. ECM von Nichteisenmetallen in NaNO_3

Für die technische Anwendung des ECM-Verfahrens ist die Bearbeitung von Stählen unterschiedlicher Zusammensetzung äußerst wichtig. Um das Verhalten der Legierungen aus Eisen, Chrom, Nickel, Kupfer, etc. voraussagen zu können, muss zunächst das Verhalten der Einzelkomponente bekannt sein. Im Rahmen des SPECTRUM-Projektes wurden daher Vorexperimente zur Bearbeitung von Stählen durchgeführt. Es wurden Chrom, Nickel und Kupfer als Nichteisenmetalle und Legierungsbestandteile technisch wichtiger Stähle ausgewählt. Die spektroskopische Analyse der Produkte war jedoch nur für Chrom möglich, da für Nickel und Kupfer keine geeigneten Indikatoren existieren, die eine ausreichend hohe Extinktion erreichen, als Nickelkomplex wasserlöslich sind und zusätzlich unter den extremen Bedingungen stabil sind. Die Auflösungsprodukte des Chroms hingegen besitzen jedoch eine ausreichend starke Extinktion für die spektroskopische Analyse.

Bei der anodischen Auflösung von Chrom müssen die folgenden Reaktionen berücksichtigt werden:



Weiterhin ist auch die anodische Bildung von Sauerstoff nach Gleichung (7) denkbar. Zwischen Chromat- und Dichromat-Ionen besteht ein pH-abhängiges Gleichgewicht:



Neben den Auflösungsreaktionen ist auch eine Oxidbildung auf der Anodenoberfläche möglich.



Um das Verhalten des Chroms und die gebildeten Produkte unter ECM-Bedingungen zu untersuchen, wurden, wie in Kapitel 5.2 für Eisen beschrieben, DC-Pulse mit einer

Dauer von $t_{\text{puls}} = 5$ s durchgeführt. Die spektroskopische Analyse erfolgte bei den jeweiligen Absorptionsmaxima der beiden Cr(VI)-Spezies. Die Kalibrationsgraphen für Chromat und Dichromat in 250 g/l NaNO_3 finden sich im Anhang. Die spektroskopische Separation der beiden Spezies ist aufgrund des geringen Abstands der beiden Extinktionsmaxima komplizierter als beim Eisen. Beide Signale müssen durch eine Bandenanalyse separiert werden, bevor die quantitative Auswertung möglich ist.

Abbildung 69 zeigt die Stromausbeute von langen ECM-Einzelpulsen auf Chrom in Abhängigkeit von der Stromdichte. Die Stromausbeute ist weitgehend unabhängig von der Stromdichte und liegt bei $\eta = 100$ %, bei den kleineren Stromdichten sogar darüber. Der Grund dafür ist die hohe Störanfälligkeit der Analyse, gerade bei schwächeren Signalen, aufgrund der nötigen rechnerischen Dekonvolution. Das Chrom wird ausschließlich als Cr(VI) aufgelöst, es wird kein Sauerstoff gebildet. Auch die Auflösung des Chroms als Cr^{3+} durch Korrosion eines dünnen Oxidfilms auf der Oberfläche spielt keine Rolle. Das Gleichgewicht zwischen Chromat und Dichromat, Gleichung (35), liegt deutlich auf der Seite des Dichromats. Es muss daher ein kleiner pH-Wert in der Lösung herrschen.

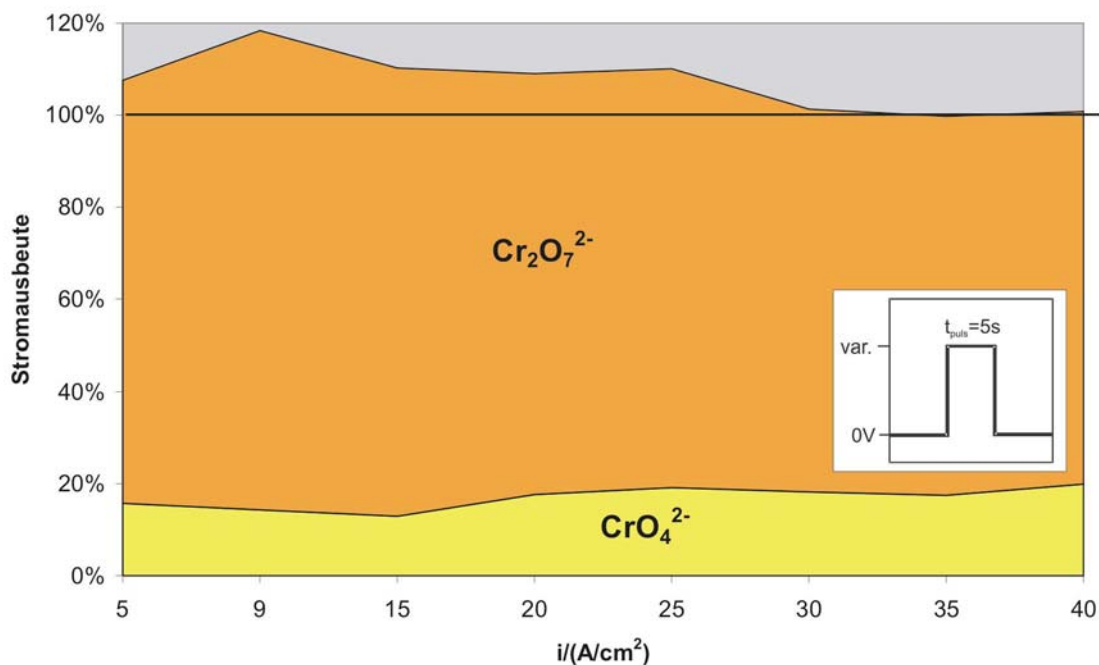


Abbildung 69: Stromausbeute potentiostatischer ECM-Pulse auf Chrom in 250 g/l NaNO_3 . Die Stromausbeute ist weitgehend unabhängig von der Stromdichte. Es wird hauptsächlich Dichromat gebildet, der pH-Wert der Lösung muss daher im sauren Bereich liegen.

Von I. Klüppel wurde die Stromausbeute beim ECM von Chrom in NaNO_3 mit Hilfe einer geometrischen Auswertung der gebildeten ECM-Löcher grob abgeschätzt [93]. Auch bei dieser Art der Analyse wird eine Auflösung als 100 % Chrom(VI) erhalten. Durch die spektroskopische Analyse konnte nun zusätzlich die exakte Zusammensetzung der Produkte bestimmt und die Ergebnisse von I. Klüppel bestätigt werden. Ähnliche Ergebnisse wurden in Literatur schon aufgrund thermodynamischer Voraussagen erwähnt [94]. Entscheidend für den ECM-Prozess ist letztlich die einheitliche Auflösungsvalenz des Chroms $z = 6$, die Vorhersagen und Simulationen des technischen Prozesses, besonders im Vergleich zum Eisen, stark vereinfacht.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Grundlagenuntersuchungen zur anodischen Auflösung von Eisen bei extremen anodischen Stromdichten in NaNO_3 durchgeführt. Mit dem in dieser Arbeit neu entwickelten Messplatz wurde eine kontinuierliche spektroskopische Analyse der entstehenden Produkte beim Electrochemical Machining ermöglicht. Erstmals wurden quantitative Untersuchungen der Produktzusammensetzung beim ECM von Eisen in NaNO_3 bei technisch relevanten Stromdichten von bis zu 80 A/cm^2 durchgeführt. Die Zeitauflösung der Produktanalyse konnte bei kurzen Strompulsen bis auf $t_{\text{puls}} \geq 10 \text{ ms}$ (bei 33 A/cm^2) ausgedehnt werden, bei Pulsfolgen sogar bis auf $t_{\text{puls}} \geq 3 \text{ ms}$ (bei 33 A/cm^2).

Die gleichzeitige Bildung von Fe^{3+} und Fe^{2+} bei der transpassiven Auflösung von Eisen in NaNO_3 -Elektrolyten wurde erstmals sicher nachgewiesen. Durch die quantitative Analyse aller möglichen Produkte konnte die reale Stromausbeute im Bereich hoher Stromdichten zu $\eta = 85 \%$ bestimmt werden. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde ein neues Modellbild für die Oberflächenstruktur der Eisenanode während des ECM in NaNO_3 -Elektrolyten entwickelt, das in Abbildung 70 gezeigt ist.

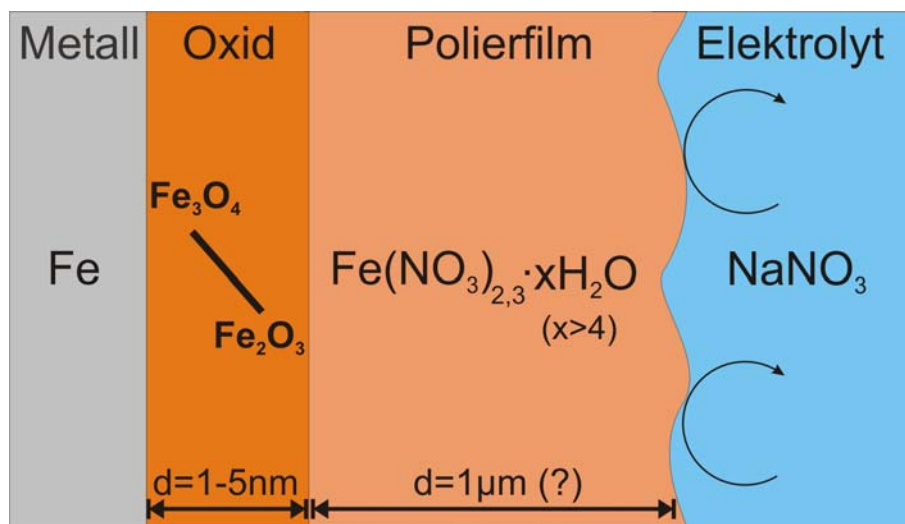


Abbildung 70: Schematisches Modell der Eisenoberfläche beim ECM von Eisen in NaNO_3

Das Eisen ist auch bei hohen Stromdichten mit einer Oxidschicht bedeckt, auf der sich ein Polierfilm aus übersättigten Eisennitraten befindet. Im Polierfilm herrscht ein starker Wassermangel, so dass die Konzentration an freien Wassermolekülen prak-

tisch Null ist und so die Wasserelektrolyse an der Anode mit der resultierenden Sauerstoffentwicklung unterdrückt wird. Aufgrund der extremen Bedingungen ändert die Oxidschicht auf der Eisenoberfläche mit der Ausbildung des Polierfilms ihre Stöchiometrie von Fe_2O_3 zu einer Zusammensetzung nahe Fe_3O_4 , was sich auch in der Produktzusammensetzung widerspiegelt. Durch Vergleichsmessungen in NaCl-Elektrolyten, in denen keine Oxidschicht auf Eisen existiert, konnten die oben beschriebenen Effekte klar der in NaNO_3 vorhandenen Oxidschicht zugeordnet werden.

Durch Verwendung von kurzen ECM-Einzelpulsen konnte die Entwicklung der Oberflächenstruktur zeitaufgelöst verfolgt, und ein entsprechendes Modell entwickelt werden (Abbildung 47). Die Ausbildung des viskosen Polierfilms ist dabei sehr wichtig für eine gute Oberflächenqualität nach der Bearbeitung.

Beim gepulstem ECM (PECM) von Eisen in NaNO_3 ist das Verhältnis von Pulslänge und Pausenlänge zueinander, in Abhängigkeit von der anliegenden Stromdichte, von entscheidender Bedeutung für die Oberflächenqualität. Ist die Pulsdauer im Vergleich zur Pause klein, wird eine weiße, aufgeraute Oberfläche erhalten, da die Polierbedingungen nicht erreicht werden. Sind Puls- und Pausenlänge in etwa gleich lang, ist die Oberfläche nach der Bearbeitung schwarz. Der Polierfilm wird während des Pulses nur ansatzweise aufgebaut und während der Pulspause wieder vollständig abgewaschen. Fe_3O_4 wird auf der Oberfläche akkumuliert und bildet eine poröse schwarze Schicht. Ist die Pulsdauer größer als die Pausenlänge, kann der Polierfilm aufgebaut werden und wird auch während den Pausen nicht vollständig abgewaschen. Es wird eine glatte, polierte Metalloberfläche erhalten. Das neu entwickelte Modell für die Abläufe beim PECM ist in Abbildung 56 gezeigt.

Durch die Verwendung kathodischer Pulse kann die Eisenoberfläche zwischen den anodischen Pulsen depassiviert werden, so dass eine leichtere Bearbeitung und eine höhere Stromausbeute der anodischen Pulse erzielt wird.

Die Abhängigkeit der anodischen Auflösung von der Kornorientierung konnte sowohl beim Elektropolieren (EP), chemischen Polieren, als auch beim ECM gezeigt werden. Beim ECM nimmt die Auflösungsgeschwindigkeit der Körner mit der Oberflächen-

atomdichte der unterschiedlichen kristallographischen Orientierungen in der Reihenfolge $111 > 101 > 100$ zu.

Beim ECM von Chrom als Vorexperiment zum ECM von Stählen, konnte eine Vollständige Auflösung des Chroms als Cr(VI) gezeigt werden. Es wird hauptsächlich Dichromat neben wenig Chromat gebildet, was für einen niedrigen pH-Wert des Elektrolyten spricht.

Als Ausblick ergeben sich Anwendung des neuen Messplatzes auf andere beim ECM wichtige Systeme, wie z.B. Stähle, Hartmetalle, Nichteisenmetalle oder Keramiken, aber auch die kontinuierliche Analyse der Korrosionsprodukte anderer Prozesse.

Verwendete Abkürzungen und Symbole

Bezeichnung	Bedeutung	Einheit
A	Fläche	cm ²
A_λ	Absorption	
AFM	Rasterkraftmikroskop	
η	Stromausbeute	
c	Konzentration	mol/l
C_{DL}	Doppelschichtkapazität	F/cm ²
d	Abstand, Dicke	μm
Δd	Änderung der Oxidschichtdicke	nm
dV/dt	Volumendurchsatz	ml/s
E	Elektrische Feldstärke	V/cm
F	Faraday-Konstante	C/mol
ECM	Electrochemical Machining	
EDM	Electrochemical Discharge Machining	
EP	Elektropolieren, Electro Polishing	
ε_λ	Dekadischer molarer Extinktionskoeffizient	mol ⁻¹ ·l ⁻¹
I	Strom	A/cm ²
i	Stromdichte	mA/cm ²
$I_{(0)}$	Lichtintensität	cd
k	Schichtbildungsfaktor	nm/V
λ	Wellenlänge	nm
M	Molmasse	g/mol
n	Stoffmenge	mol
ν_i	Vibronischer Zustand eines Moleküls	
p	Differenzdruck	bar
PECM	Pulsed Electrochemical Machining	
Q	Ladung	C
Q	Volumenstrom	ml/min
R_Ω	Elektrolytwiderstand	Ω
REM	Rasterelektronenmikroskop	
S_i	Elektronischer Zustand eines Moleküls	
t	Zeit	s
t_{puls}	Pulslänge	ms
t_{pause}	Länge der Pause beim gepulstem ECM	ms

T	Temperatur	K
T_λ	Transmission	%
ΔU	Potentialänderung	V
ΔW_{exp}	Experimenteller Gewichtsverlust	g
ΔW_{theo}	Theoretischer Gewichtsverlust	g
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	

Literaturverzeichnis

- [1] D. Landolt, *Electrochim. Acta* **32**, 1 (1987)
- [2] A. Goyer, S. Moehring, *Modern Machine Shop*, **4**, 62 (1988)
- [3] D. Landolt, *Transpassivity in Passivity of Metals*, R. P. Frankenthal and J. Kruger, Eds., *Electrochem. Soc. Inc. Princeton N. J.*, 484 (1978)
- [4] D. M. Allen, "The Principle and Practice of Photoelectrochemical Machining and Photoetching", A. Hilger, Bristol, England (1986)
- [5] M. Datta, L. T. Romankiw, *J. Electrochem. Soc.* **136**, 285C (1989)
- [6] M. Datta, D. Harris, *Electrochim. Acta* **42**, 3007 (1997)
- [7] M. Datta, D. Landolt, *Electrochim. Acta* **45**, 2535 (2000)
- [8] K. P. Rajukar, D. Zhu, J. A. McGeough, J. Kozak, A. De Silva, *Ann. CIRP*, **48**, 567 (1999)
- [9] W. J. McTegart, *The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals*, Pergamon Press, London (1956)
- [10] E. Rosset, D. Landolt, *Precision, Eng.* **11**, 79 (1989)
- [11] E. Rosset, M. Datta, D. Landolt, *J. Appl. Electrochem.* **20**, 69 (1990)
- [12] D. M. Allen, P. J. Gillbanks, *Precision Eng.* **7**, 105 (1985)
- [13] C. Madore, D. Landolt, *J. Micromech. Microeng.* **7**, 1, (1997)
- [14] H. Figoux, P. A. Jacquet, French Patent 707526 (1930)
- [15] J. A. McGeough, *Principles of Electrochemical Machining*, Chapman and Hall, London (1974)
- [16] J. F. Wilson, *Practice and Theory of Electrochemical Machining*, John Wiley and Sons, New York (1971)
- [17] D. T. Chin, K. W. Mao, *J. Appl. Electrochem.* **4**, 155 (1972)
- [18] M. A. LaBoda, M. L. McMillan, *J. Electrochem. Soc.* **5**, 340 (1967)

- [19] K. W. Mao, M. A. LaBoda, J. P. Hoare, *J. Electrochem. Soc.* **119**, 419 (1972)
- [20] J. P. Hoare, C. R. Wiese, *Corr. Sci.* **15**, 435 (1975)
- [21] C. D. Zhou, E. J. Taylor, J. J. Sun, L. Gebhart, E. C. Stortz, und R. C. Renz, *Transactions of NAMRI/SME* **25**, 147 (1997)
- [22] M. Datta, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 1889 (1982)
- [23] M. Datta, D. Landolt, *J. Appl. Electrochem.* **13**, 785 (1983)
- [24] A. D. Davydov, A. N. Malofeeva, V. S. Shaldaev und T. M. Cheshko, *Russian J. Electrochem.* **34**, 492 (1998)
- [25] A. D. Davydov, V. S. Shaldaev, A. N. Malofeeva und I. V. Savotin, *J. Appl. Electrochem.* **27**, 351 (1997)
- [26] H. El-Hofy, *Alexandria Eng. J.* **35**, 51 (1996)
- [27] E. Rosset, M. Datta, und D. Landolt, *Plat. Surf. Fin.* **71**, 60 (1985)
- [28] J. W. Schultze, *Electrochim. Acta* **45**, 3193 (2000)
- [29] M. Datta und D. Vercryse, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 3016 (1990)
- [30] L. Ponto, M. Datta und D. Landolt, *Surf. Coat. Technol.* **30**, 265, (1987)
- [31] A. D. Davydov, V. S. Shaldaev, A. N. Malofeeva und I. V. Savotin, *Elektrokhimiya* **33**, 772 (1996)
- [32] A. D. Davydov, T. B. Zhukova und G. R. Engelhart, *Elektrokhimiya* **26**, 1207 (1990)
- [33] M. Datta und L.T. Romankiw, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 3052 (1998)
- [34] C. Madore, O. Piotrowski und D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 2526 (1999)
- [35] D. B. Gibbs und M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.* **119**, 417 (1972)
- [36] D.-T. Chin, *J. Electrochem. Soc.* **119**, 1043 (1972)
- [37] A. D. Davydov, T.B. Zhukova und G. R. Engelhart, *Elektrokhimiya* **27**, 3 (1991)

- [38] T. Haisch, E.J. Mittemeijer und J. W. Schultze, *Electrochim. Acta* **47**, 235 (2001)
- [39] M. Datta und D. Landolt, *Electrochim. Acta* **25**, 1255 (1980)
- [40] A. D. Davydov und V. D. Kaschtschejev, *Elektrokhimiya* **9**, 154 (1974)
- [41] J. P. Hoare, M. A. LaBoda, M. L. McMillan und A. J. Wallace Jr., *J. Electrochem. Soc.* **116**, 199 (1969)
- [42] K.-W. Mao, *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1876 (1971)
- [43] M. Datta, H. J. Mathieu und D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* **131**, 2484 (1984).
- [44] J. P. Hoare, M. A. LaBoda und A. J. Chartrand, *J. Electrochem. Soc.* **120**, 1072 (1973)
- [45] K.-W. Mao, *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1870 (1971)
- [46] K.-W. Mao und D.-T. Chin, *J. Electrochem. Soc.* **121**, 191 (1974).
- [47] M. Datta und D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* **122**, 1466 (1975)
- [48] M. Datta, L. F. Vega, L. T. Romankiw und P. Derby, *Electrochim. Acta* **37**, 2469 (1992).
- [49] M. Datta, *IBM J. Res. Develop.* **37**, 207 (1993)
- [50] M. M. Lohrengel, C. Rosenkranz, *Corros. Sci.* **47**, 785-794 (2005)
- [51] S. Moser, *Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* (2004)
- [52] D. Landolt, R. Acosta, R. H. Muller und C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.* **117**, 839 (1970)
- [53] J.P. Hoare, K. W. Mao und A. J. Wallace, *J. Corrosion* **27**, 211 (1971)
- [54] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria, 1st English Edn., Pergamon Press, London* (1966)
- [55] R. R. Cole und Y. Hopenfeld, *J. Eng. Ind.* **85** (B), 395 (1963).
- [56] R.-D. Grimm und D. Landolt, *Corr. Sci.* **11**, 1847 (1994)
- [57] S. H. Glarum und J.H. Marshall, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 2872 (1985)

- [58] D. Landolt, R. H. Muller und C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.* **116**, 1384 (1969)
- [59] D. Landolt, R. H. Muller und C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.* **118**, 36 (1971)
- [60] J. P. Hoare und G. P. Rothwell, *Electrochim. Acta* **10**, 403 (1965).
- [61] M. Datta und D. Landolt, *Electrochim. Acta* **25**, 1263 (1980)
- [62] M. Datta, H. J. Matthieu und D. Landolt, *Electrochim. Acta* **24**, 1466 (1979)
- [63] M. Datta und D. Landolt, *Electrochim. Acta* **26**, 899 (1981)
- [64] J. P. Hoare und M.A. LaBoda, *Electrochemical Machining*, in J. O. Bockris, B. E. Conway und E. Yeager (Hrsg.), *Compr. Treatise Electrochem.*, Vol. 2, Plenum Press, New York (1981)
- [65] H. Degenhardt, *VDI-Z.* **14**, 1155 (1973)
- [66] M. Datta, *Interface* **4**, 32 (1995)
- [67] M. Datta, *IBM J. Res. Develop.* **42**, 655 (1998)
- [68] D. Landolt, P.-F. Chauvy und O. Zinger, *Electrochim. Acta* **48**, 3185 (2003)
- [69] M. Datta und L. T. Romankiw, in L. T. Romankiw, M. Datta, T. Osaka und Y. Yamazi (Hrsg.), *Proceedings of the second International Symposium on Electrochemical Technology Applications in Electronics*, 93-20, 123 (1993)
- [70] M. Datta und L. T. Romankiw, *US Pat. 5 284 554* (1994)
- [71] A. Zaitsev, S. Bezroukov, I. L. Agafonov, A. L. Belogorsky, M. Smirnov und V. Zhitnikov, *International Patent No. WO 02/090030 AI* (2002)
- [72] N. Z. Gimaev, A. Zajcev, A. L. Belogorskij, I. L. Agafonov, N. A. Amirchanova, V. N. Kucenko und R. R. Muchutdinov, *US Pat. 5 833 835* (1998)
- [73] GROWTH Project SPECTRUM G1RD-CT2000-00421, *Annex I - Description of Work* (2000)
- [74] M. Kock, V. Kirchner und R. Schuster, *Electrochim. Acta* **48**, 3213 (2003)

- [75] H.-H. Perkampus, *UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen, Kap. 2, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, Springer* (1986)
- [76] G. Kortüm, *Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, Kap. 1.5, 4. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer* (1962)
- [77] A. J. Schwartz, M. Kumar, B. L. Adams, „*Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*“, *Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York* (2000)
- [78] J. W. Schultze, B. Davepon, F. Karman, C. Rosenkranz, A. Schreiber, O. Voigt, *Corr. Eng., Sci. and Technol.* **39**, 1, 45, (2004)
- [79] M. M. Lohrengel, A. Moehring, M. Pilaski, *Fresenius J. Anal. Chem.* **367**, 334 (2000)
- [80] A. Moehring, *Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* (2004)
- [81] Produktinformationen m zr-7205, *hnp-mikrosysteme, Parchim* (2003)
- [82] W. Fresenius, W. Schneider, *Z. anal. Chem.* **209**, 340 (1965)
- [83] L. J. Clark, *Anal. Chem.* **34**, 348 (1962)
- [84] Z. Marczenko, *Spectrophotometric Determination of Elements, Wiley, New York* (1976)
- [85] J. Fries, H. Gertrost, in *Organische Reagenzien für die Spurenanalyse, E. Merck, Darmstadt* (1975)
- [86] Vogel, H.-U., *Chemikerkalender, Springer, Berlin* (1966)
- [87] M. M. Lohrengel, I. Klüppel, C. Rosenkranz, H. Bettermann, J. W. Schultze, *Electrochim. Acta* **48**, 3203-3211 (2003)
- [88] H. H. Bettermann, *Final Report, GROWTH Project SPECTRUM G1RD-CT2000-00421, Düsseldorf* (2004)
- [89] S. Heiroth, M. M. Lohrengel, *Final Report, GROWTH Project SPECTRUM G1RD-CT2000-00421, Düsseldorf*, (2004)
- [90] C. J. Smithells, *Metals Reference Book, Butterworths, London, 2nd ed.*, 179

(1955)

- [91] *Report Extension Period, GROWTH Project SPECTRUM G1RD-CT2000-00421, Düsseldorf (2004)*
- [92] A. Schreiber, *Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (in Vorbereitung)*
- [93] I. A. Klüppel, *Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2004)*
- [94] O. A. A. Arzhintar, A. I. Dikumar, V. I. Petrenko, Y. N. Petrov, *Elektron. Obrab. Mater* **6**, 9, 1974

Anhang I

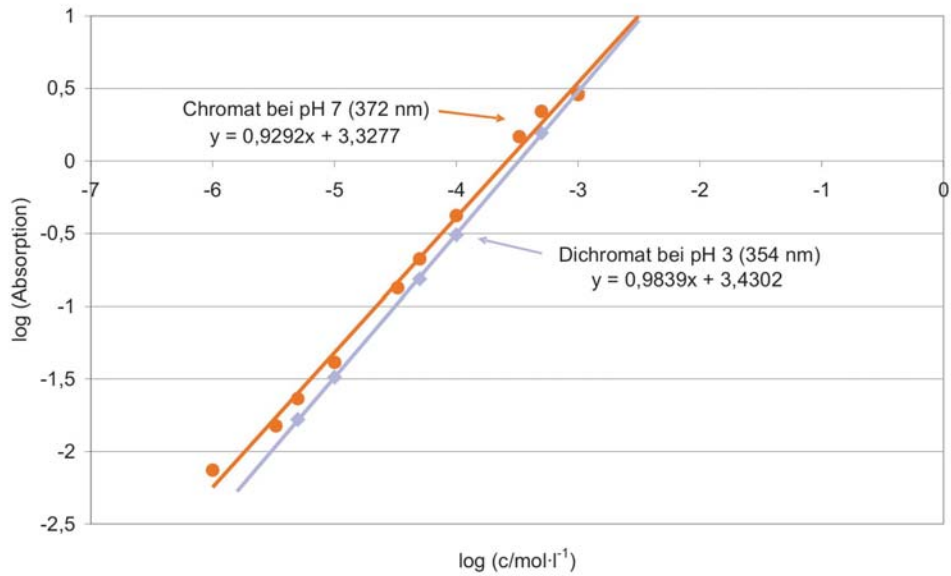


Abbildung 71: Kalibrationsgraph der Absorptionsmaxima von Chromat bei pH 7 und Dichromat bei pH 3 in 250 g/l NaNO₃ gegen die Konzentration in doppelt-logarithmischer Auftragung (Dicke der verwendeten Küvette: 10 mm).

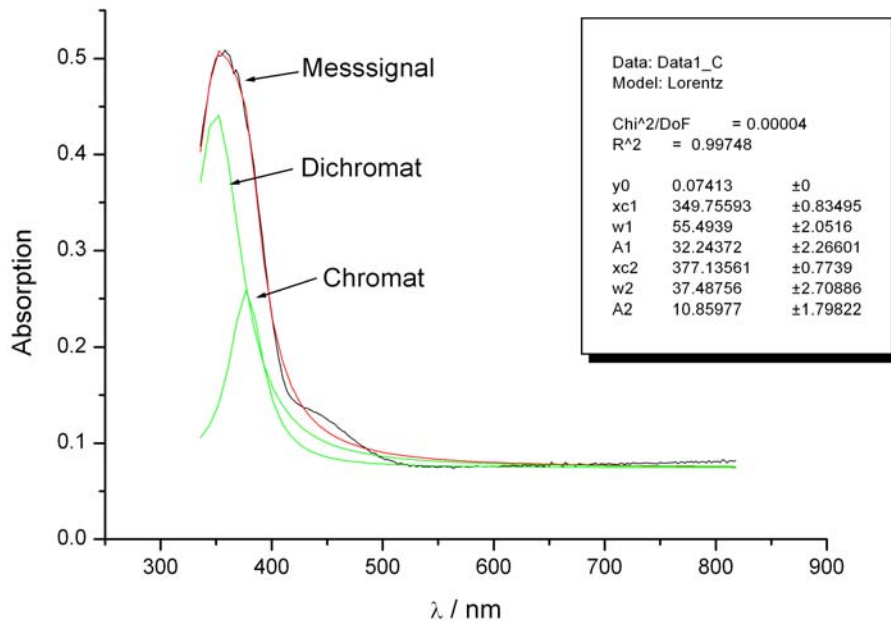


Abbildung 72: Separierung beider Absorptionsbanden durch Bandenanalyse mit Origin 6.0.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Promotion mit dem Thema

„Elektrochemische Prozesse an Eisenelektroden bei extremen anodischen Stromdichten“

am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie 2 der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Priv.-Doz. Dr. M.M. Lohrengel eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht habe.

Es existieren keine vorherigen Promotionsversuche.

Düsseldorf, den 28. April 2005